

Paarbrechung in Seltenerd-Übergangsmetall- Borcarbiden

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von
Jens Freudenberger
aus Hofheim a. Ts.

Dresden 2000

Meiner lieben Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Korrelation von Supraleitung und Magnetismus	1
2	Seltenerd-Nickel-Borkarbide	4
2.1	Strukturelle Eigenschaften	4
2.1.1	Kristallstruktur	5
2.1.2	Magnetische Strukturen	6
2.2	Supraleitung und magnetische Eigenschaften	8
2.2.1	BCS-Supraleiter	9
2.2.2	Zustandsdichte	10
2.2.3	Typ-II-Supraleiter	11
2.2.4	Das obere kritische Feld	12
2.2.5	Supraleiter mit paramagnetischen Verunreinigungen	14
2.2.6	de Gennes-Skalierung	15
2.2.7	Wechselspiel zwischen Supraleitung und Magnetismus	19
2.3	Darstellung	20
3	Materialentwicklung und Probenpräparation	23
3.1	Kristallisation	23
3.2	Erstarrung im Lichtbogenofen	24
3.2.1	Nachbehandlung	25
3.2.2	Phasenreinheit und Korngefüge	25
3.3	Erstarrung im abgeschlossenen System	26
3.4	Rascherstarrung	27
3.4.1	Erstarrung in Phasen gleicher Kristallstruktur	28
3.4.2	Erstarrung in Phasen unterschiedlicher Kristallstruktur	28
3.4.3	Einfluß der Erstarrungsgeschwindigkeit auf die Bildung von <i>R</i> -Pd-B-C	29
3.4.4	Kristallitgröße	30
3.5	Einkristallzucht	31
3.6	Hergestellte Verbindungen	33
4	Strukturelle Eigenschaften der Borkarbide	35
4.1	Morphologie von <i>RNi₂B₂C</i>	35
4.2	Mikroanalyse mittels energiedispersiver Röntgenanalytik	36
4.3	Röntgenbeugung	37
4.3.1	Verfeinerung des Kristallstrukturmodells	37
4.3.2	Phasenreinheit	41

4.4	Seltenerd-Palladium-Borkarbide	42
5	Supraleitung in Seltenerd-Nickel-Borkarbid	45
6	Magnetische Eigenschaften von Seltenerd-Nickel-Borkarbid	49
6.1	de Gennes-Skalierung der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur	49
6.2	Effektives magnetisches Moment	50
6.3	Orientierung der magnetischen Momente in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	51
6.4	Besonderheiten von $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$	52
7	Supraleitung und Magnetismus in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	56
7.1	<i>Reentrant</i> -Verhalten und $H_{c2}(T)$ in $\text{Ho}_x\text{R}_{1-x}'\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	57
7.2	Anisotropie des <i>reentrant</i> -Verhaltens von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	59
8	Neutronenbeugung	61
8.1	Magnetoelastische Effekte	61
8.2	Verfeinerung des magnetischen Strukturmodells	64
8.3	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Strukturen	65
8.4	Feldabhängigkeit der magnetischen Strukturen	70
8.5	Hystereseverhalten der magnetischen Strukturen	74
8.6	Spezifische Wärme von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	76
8.7	Magnetische Anregungen in $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	77
9	Magnetotransport	79
9.1	Magnetowiderstand von $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$	79
9.2	Magnetowiderstand von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$	80
9.3	Hall-Effekt in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$	82
10	Unordnungseffekte	85
11	Strukturelle Mechanismen zur Unterdrückung der Supraleitung	93
	Abschließende Betrachtungen und Ausblick	99
	Zusammenfassung	102
	Anhang	111
A	Verwendete Chemikalien	111
B	Rietveld-Analyse	112
C	Eigene Veröffentlichungen	114

Kapitel 1

Korrelation von Supraleitung und Magnetismus

Magnete und die Erscheinungsformen des Magnetismus, deren Entdeckung sich in grauer Vorzeit verliert, als auch das erst 1911 durch Kammerlingh Onnes entdeckte Phänomen der Supraleitung[1] faszinieren Forscher seit jeher. Insbesondere ist das Wechselspiel zwischen diesen beiden Phänomenen eines der zentralen Themen auf dem Gebiet der Supraleiterforschung. Bereits die Tatsache, daß Supraleitung durch äußere Magnetfelder unterdrückt wird, legt die Vermutung nahe, daß Supraleitung und Ferromagnetismus zwei stark unterschiedliche Phänomene sind, die nur sehr unwahrscheinlich gleichzeitig in demselben Material auftreten. Ausgehend von dieser grundlegenden Kenntnis wurde erstmals 1957 von Ginzburg[2] darauf hingewiesen, daß die Supraleitung unterdrückt wird, falls bei Ausbildung der spontanen Magnetisierung eines Ferromagneten das kritische Feld eines Supraleiters überschritten wird. Zwei Jahre später wurde von Matthias et al.[3] experimentell nachgewiesen, daß Supraleitung nicht nur durch Ferromagnetismus zerstört, sondern auch durch paramagnetische Verunreinigungen unterdrückt wird. Dabei wurde gefunden, daß bereits 1 % paramagnetischer Verunreinigungen ausreichen, um die supraleitende Übergangstemperatur T_c von Lanthan auf Null zu reduzieren. Das Verhalten von T_c wurde in Abhängigkeit von der Konzentration der paramagnetischen Verunreinigung von Abrikosov und Gor'kov[4] erklärt und theoretisch beschrieben. Im Fall paramagnetischer Verunreinigungen mit Seltenerd-Elementen wechselwirken die Spins der Leitungselektronen mit den lokalisierten magnetischen Momenten der $4f$ -Elektronen, was zur magnetischen Paarbrechung der Cooper-Paare führt. Über die Möglichkeit der Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus wurde schon lange vor ihrer experimentellen Verifizierung nachgedacht. So wurde von Baltensberger und Sträßler 1963 theoretisch gezeigt[5], daß Supraleitung und Antiferromagnetismus koexistieren können, wobei dabei allerdings eine Modifikation des supraleitenden Zustandes zu erwarten ist.

1971 entdeckten Chevrel et al.[6] die Verbindungsklasse der Molybdän-Chalkogenide ($M_x\text{Mo}_6\zeta_8$ mit $M = \text{Pb, Sn, Cu}$, oder Seltenerd-Ion, $\zeta = \text{S, Se, Te}$; x hängt vom M -Ion ab und beträgt für die Seltenerd-Ionen 1), die ein Untergitter aus Seltenerd-Ionen enthalten und neben der langreichweitigen magnetischen Ordnung, die in diesen Verbindungen auftreten kann, auch Supraleitung aufweisen. Diese Verbindungen werden seitdem unter dem Begriff Chevrel-Phasen zusammengefaßt. Da die $4f$ -Elektronen stark lokalisiert sind und diese Verbindungen eine relativ geringe Überlappung mit den Leitungselektronen aufweisen, ist die magnetische Wechselwirkung

mit den Leitungselektronen nur indirekt und schwach, wodurch die Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus ermöglicht wird. Üblicherweise bildet sich in diesen Verbindungen Antiferromagnetismus aus, es kommt allerdings in seltenen Fällen auch vor, daß ferromagnetische Ordnung beobachtet wird. In den Chevrel-Phasen ist die supraleitende Übergangstemperatur eine Größenordnung größer als die magnetische Ordnungstemperatur. Die Valenz des M -Ions bestimmt T_c , deshalb ist T_c von Verbindungen, in denen M zweiwertig ist, höher als von Verbindungen mit dreiwertigem M -Ion[7]. Sechs Jahre später wurden von Matthias et al.[8] die Seltenerd-Rhodium-Boride (MRh_4B_4 mit $M = Y, Th$ oder Seltenerd-Ion) entdeckt, die ebenfalls Supraleitung und magnetische Ordnung aufweisen. Auch in diesen Verbindungen werden magnetische Untergitter beobachtet, die abhängig vom M -Ion unterschiedliche magnetische Ordnungstypen ausbilden. Im Vergleich zu den Chevrel-Phasen, die große obere kritische Felder (z. B. für $PbMo_6S_8$: $H_{c_2} = 60$ T) aufweisen, werden in den MRh_4B_4 -Verbindungen kleine Werte beobachtet ($H_{c_2} = 2,8$ und $2,1$ T für $M = Y$ bzw. Lu). Die derzeit jüngste Familie von Verbindungen, in denen sowohl Supraleitung, als auch magnetische Ordnung beobachtet wird sind die 1994 entdeckten Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Verbindungen RNi_2B_2C ($R = Sc, Y, La, Th$ oder Seltenerd-Ion). Mit diesen Verbindungen wurden erstmals Supraleiter gefunden, deren supraleitende Übergangstemperatur sich von der magnetischen Ordnungstemperatur nicht mehr um eine Größenordnung unterscheidet. Vielmehr variiert das Verhältnis von supraleitender zu magnetischer Ordnungstemperatur in Abhängigkeit vom R^{3+} -Ion zwischen Werten viel größer als 1 und kleiner als 1. Viele bereits in den beiden anderen Verbindungsgruppen beobachtete Effekte werden auch in den RNi_2B_2C Verbindungen gefunden. Außerordentlich interessante Ergebnisse werden in allen Verbindungsgruppen durch Substitution eines zweiten Ions am Platz des Seltenerd-Ions erlangt. Dabei kann das Zusammenspiel von Supraleitung und Magnetismus in der Familie der Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Verbindungen, wie in kaum einer anderen Substanzklasse, untersucht werden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die von den Eigenschaften der unterschiedlichen R^{3+} -Ionen R und R' in den Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Verbindungen ausgehenden Einflüsse auf die Supraleitung aufzuklären und damit zu einem besseren Verständnis der Supraleitung in diesen Verbindungen beizutragen. Da die Supraleitung und die magnetische Ordnung in diesen Verbindungen stark vom Seltenerd-Element bestimmt ist, werden vor allem Mischreihen von zwei Seltenerd-Elementen untersucht. Diese Substitution stört die Supraleitung in diesem System am schwächsten und ist daher die geeignete Möglichkeit, das Anliegen der vorliegenden Arbeit zu verwirklichen.

Die zu untersuchenden Materialien wurden gemäß der bekannten Verfahren phasenrein hergestellt. Die Methoden und erste Ergebnisse werden in Kapitel 3 vorgestellt. Bei der anschließenden Charakterisierung wird zunächst die Probenqualität anhand von Röntgenmessungen und Mikroskopie-Untersuchungen, die im Kapitel 4 vorgestellt werden, sichergestellt. Weiterhin werden sowohl die magnetischen, als auch die strukturellen Eigenschaften der Verbindungen in Hinblick auf ihren Einfluß auf die Supraleitung untersucht. Im Kapitel 5 werden die deutlich unterschiedlichen supraleitenden Eigenschaften der $R_xR'_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen anhand der Variation der supraleitenden Übergangstemperatur T_c in Abhängigkeit von der Seltenerd-Stöchiometrie x vorgestellt. Weiterhin werden die Ursachen für die scheinbar willkürlichen $T_c(x)$ -Verläufe der einzelnen $R_xR'_{1-x}Ni_2B_2C$ -Mischreihen aufgeklärt. In den Kapiteln 6, 8 und 9 werden die magnetischen Eigenschaften anhand unterschiedlicher Meßmethoden untersucht. Die am Seltenerd-Platz durch die Substitution der Elemente erzeugte Unordnung sowie die lokalen Gitterverzerrungen werden in allen untersuchten Verbindungen anhand supraleitender Über-

gangstemperaturen erkannt und als eine allgegenwärtige Eigenschaft dieser Mischreihen herausgestellt. Hierzu werden in den Kapiteln 10 und 11 Korrelationen zwischen der supraleitenden Übergangstemperatur und der Stärke der Unordnung sowie der Differenz der Ionenradien der beteiligten Seltenerd-Ionen untersucht. Zunächst aber wird in Kapitel 2 die Substanzklasse der RNi_2B_2C -Verbindungen anhand ihrer besonderen Eigenschaften vorgestellt.

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Ergebnisse entstanden im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 463 „Seltenerd-Übergangsmetallverbindungen: Struktur, Magnetismus und Transport“ unter enger Zusammenarbeit zwischen zwei Teilprojekten unter der Leitung von L. Schultz und K.-H. Müller (IFW Dresden) sowie von M. Loewenhaupt (TU Dresden).

Kapitel 2

Seltenerd-Nickel-Borkarbide

Die Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbide stellen eine Verbindungsgruppe von quarternären intermetallischen Supraleitern dar. Sie erlangten anfangs vor allem aufgrund ihrer für intermetallische Supraleiter hohen supraleitenden Übergangstemperatur Beachtung. Kristallographische, chemische und Substitutionsuntersuchungen förderten sehr bald eine große Anzahl von Möglichkeiten zutage, die Eigenschaften der RT_2B_2C -Verbindungen (R = Seltenerd-Elemente oder Elemente der siebten Nebengruppe; T = Übergangsmetall) zu modifizieren. Zusätzlich zum Auftreten der Supraleitung ordnen in diesen Materialien die magnetischen Momente der R^{3+} -Ionen in Magnetstrukturen, deren Ordnungstemperaturen in der gleichen Größenordnung liegen wie die supraleitende Übergangstemperatur, im Unterschied zu anderen magnetischen Supraleitern, deren antiferromagnetische Ordnungstemperatur um eine (Chevrel-Phasen) beziehungsweise zwei (Hochtemperatursupraleiter) Größenordnungen unterhalb der supraleitenden Übergangstemperatur liegen.

Zudem beinhalten die RT_2B_2C -Verbindungen eine Reihe von Eigenschaften in ein und derselben Struktur, die jede für sich seit längerem das Interesse geweckt haben. Dabei handelt es sich um: magnetische Supraleiter[9], nicht lokalisierte Zustände in Supraleitern[10], weiche Phononen und Nesting an der Fermifläche[11], vierzählige Symmetrie des Flußschlauchgitters und Übergänge in der Symmetrie des Flußschlauchgitters[12], Schweres Fermionenverhalten[13] und schließlich Metamagnetismus[14].

2.1 Strukturelle Eigenschaften

Für die Zuordnung von physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Supraleitung und magnetischer Ordnungsstrukturen, ist eine genaue Kenntnis der jeweils vorliegenden Festkörperstruktur erforderlich. Die Verbindung wird zunächst auf Einphasigkeit untersucht, um im Anschluß weiter klassifiziert zu werden. Da die RNi_2B_2C -Verbindungen ein Homogenitätsgebiet aufweisen[15], dessen genaue Ausweitung bis heute ungeklärt ist, können sie aufgrund der Kristallstruktur und fehlender Fremdphasen alleine nicht klassifiziert werden. Innerhalb des Homogenitätsgebietes verändern sich die Gitterparameter der RNi_2B_2C -Verbindung[15,16], wodurch die Gitterparameter zu einer wichtigen Größe werden, die die RNi_2B_2C -Verbindungen hinreichend genau charakterisieren. Im Folgenden werden die Kristallstruktur und die magnetischen Strukturen der RNi_2B_2C -Verbindungen, die anhand ihrer Abbildung auf die Kristallstruktur klassifiziert werden, vorgestellt.

2.1.1 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur der Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Verbindungen wurde von Siegrist et al.[17] aufgeklärt. Hierbei handelt es sich um eine modifizierte ThCr_2Si_2 -Struktur (Raumgruppe $I 4/mmm$), wobei ein zusätzliches Kohlenstoff-Atom auf der $2b$ Position in der ab -Ebene platziert ist. Diese Anordnung von Atomen wird als $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Strukturtyp bezeichnet. Die Struktur läßt sich am einfachsten durch eine Stapelfolge von Seltenerd-Kohlenstoff- und Nickel-Bor-Schichten beschreiben. Die „Schichten“ werden durch kurze B – C-Bindungen zu einem dreidimensionalen System verbunden. Die Einheitszelle dieser Struktur ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

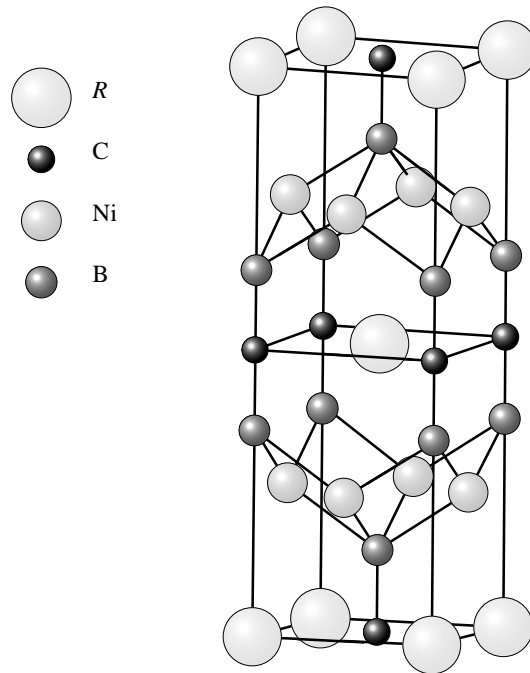


Abbildung 2.1: Kristallstruktur der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ($\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Strukturtyp).

Die Symmetrie der Kristallstruktur der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wird durch das Ersetzen des Seltenerd-Elements oder des Elementes auf dem Platz des Übergangsmetall nicht geändert. In Mischreihen mit mehreren Seltenerd-Elementen wird der Seltenerd-Platz statistisch besetzt, so daß die Symmetrie der Kristallstruktur ebenfalls erhalten bleibt. Dies ist für das Anliegen dieser Arbeit wichtig, da hier die physikalischen und kristallographischen Eigenschaften von solchen Mischsystemen untersucht werden. Zwar ändert die Substitution des Seltenerd-Elements die Kristallsymmetrie nicht, wohl aber die Gitterparameter der tetragonalen Einheitszelle. Abhängig vom Ionenradius des Seltenerd-Ions (R^{3+}) vergrößert sich der Gitterparameter a weitgehend proportional mit wachsendem Ionenradius. Gleichzeitig verkleinert sich der Gitterparameter c . Dieser Verlauf der Gitterparameter der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Hier wurden die Gitterparameter von Rietveld-Anpassungen eigener Proben dargestellt. Der qualitative Verlauf sowie die diskreten Werte der Gitterparameter stimmen gut mit den von Siegrist et al.[17] gefundenen Werten überein.

Lai et al.[18] korrelierten für $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit unmagnetischen R -Elementen die supraleitende Übergangstemperatur mit dem Ni-Ni-Abstand d , der über $d = a/\sqrt{2}$ mit dem

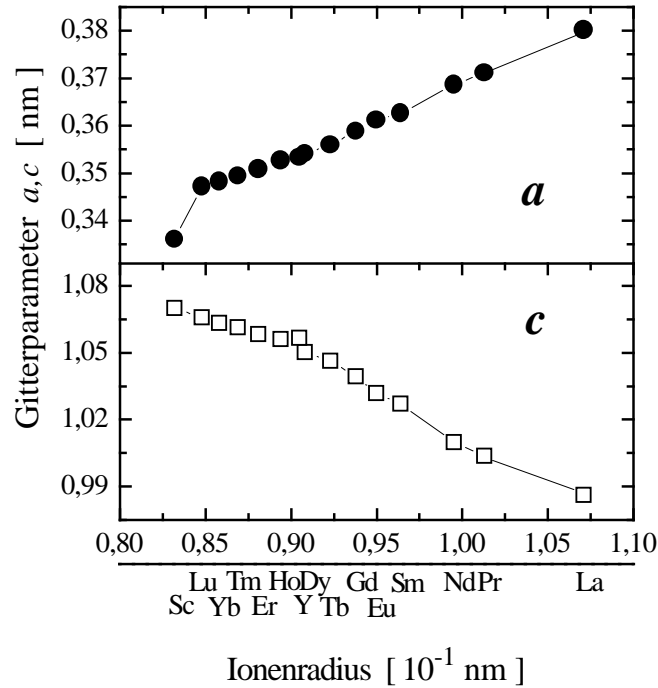


Abbildung 2.2: Gitterparameter a und c der tetragonalen Struktur der seltenerdhaltigen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen in Abhängigkeit von den jeweiligen Radien der Seltenerd-Ionen.

Gitterparameter a verknüpft ist. Die zwangloseste Anpassung der beobachteten Werte liefert eine höchste Übergangstemperatur für einen Ni-Ni-Abstand leicht oberhalb dessen von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [18]. Die Ni- und B-Atome bilden über mehrere Elementarzellen übergreifend flache Tetraeder, die sich als Netzwerk über die gesamte ab -Schicht fortsetzen. Mattheis et al.[19] konnten zeigen, daß der über diese Tetraeder definierte B-Ni-B-Winkel eng mit der Supraleitung in diesen Verbindungen verknüpft ist. Abhängig vom Ionenradius der R^{3+} -Ionen ändern sich die Gitterparameter und damit auch der B-Ni-B-Winkel. Mittels Bandstrukturrechnungen identifizierten Mattheis et al.[19] ein Energieband, dessen Lage relativ zur Fermikante empfindlich von der NiB_4 -Tetraedergeometrie abhängt. $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ weist in der Reihe der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen deshalb die höchste Übergangstemperatur auf, weil der B-Ni-B-Winkel mit $108,7^\circ$ nahe dem optimalen Wert ist[19] und gleichzeitig die Zustandsdichte an der Fermikante maximal wird.

2.1.2 Magnetische Strukturen

Unterhalb charakteristischer Übergangstemperaturen ordnen die magnetischen Momente der R^{3+} -Ionen in den $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen in verschiedenen magnetischen Strukturen. Neben verschiedenen Formen einfacher antiferromagnetischer Strukturen werden auch Spiralstrukturen ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$)[20–22], schwacher Ferromagnetismus ($R = \text{Er}, \text{Tb}$)[23,11] und amplitudenmodulierte Strukturen ($R = \text{Er}, \text{Tm}$)[21,22] nachgewiesen. Allein in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ werden drei unterschiedliche magnetische Strukturen beobachtet, die im Folgenden exemplarisch behandelt werden sollen. Zum einen wird in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ eine kommensurable antiferromagnetische Struktur beobachtet. Kommensurable Strukturen zeichnen sich dadurch aus, daß die Periode der magnetischen Einheitszelle auf die der kristallographischen einfach abgebildet werden kann. Die kommensurable Struktur von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ besteht aus ferromagnetisch geordneten ab -Ebenen, die in

c -Richtung jeweils antiparallel angeordnet sind[24]. Die Momente liegen in $[1\ 1\ 0]$ -Richtung[25]. Der Wechsel der Orientierung der Momente in c -Richtung führt zu einem Propagationsvektor $\tau_1 = (0\ 0\ 1)$, der die Periodizität der Struktur im reziproken Raum angibt. Zusätzlich werden zwei inkommensurable Strukturen beobachtet[24], die nicht einfach auf die Kristallstruktur abgebildet werden können. Die inkommensurablen Strukturen mit Propagation in c - beziehungsweise a -Richtung weisen Propagationsvektoren von $\tau_2 = (0\ 0\ 0,95)$ und $\tau_3 = (0,585\ 0\ 0)$ auf. In Abbildung 2.3 sind diese drei Strukturen veranschaulicht. Es sei betont, daß es sich im rechten Teilbild, welches die inkommensurable Struktur mit Propagation in a -Richtung veranschaulicht, lediglich um einen Strukturvorschlag handelt, der eine Modifikation einer modulierten c -Achsen-Struktur darstellt. Die Richtung der Momente dieser Struktur ist bis dato nicht eindeutig aufgeklärt. Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß bis heute nicht geklärt werden konnte, ob die inkommensurable Struktur mit Propagation in a -Richtung lokal begrenzten magnetischen Phasen zuzuordnen ist, oder, ob sie der kommensurablen c -Struktur an jedem Ort überlagert ist.

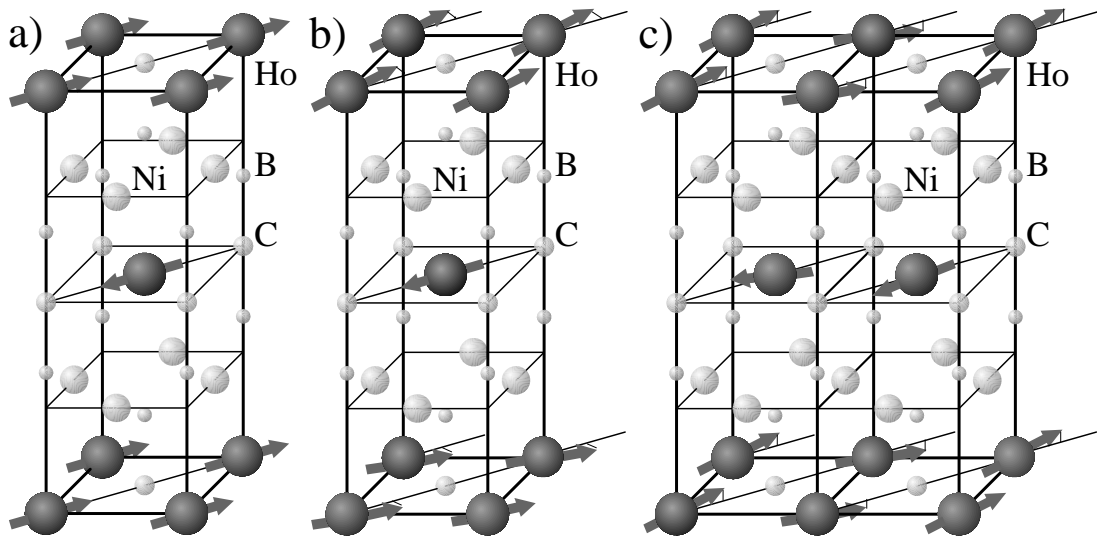


Abbildung 2.3: Magnetische Strukturen in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Von links nach rechts: a) kommensurable antiferromagnetische Struktur τ_1 , b) inkommensurable Spiralstruktur mit Propagation in c -Richtung τ_2 und c) inkommensurable Struktur mit Propagation in a -Richtung τ_3 (Strukturvorschlag).

Die Momente liegen bei den Strukturen mit Propagation in c -Richtung in der ab -Ebene und sind im Fall der inkommensurablen Struktur von Ebene zu Ebene um ca 163° gedreht. Aufgrund der Intensitäten der einzelnen Reflexe der inkommensurablen a -Struktur wird vermutet, daß die Momente dieser Struktur auch eine Komponente in c -Richtung aufweisen. Die in Abbildung 2.3 vorgeschlagene Struktur hat eine Modulation in a -Richtung, wobei die Momente alternierend in die eine oder in die andere Richtung aus der ab -Ebene herauskippen.

Im Gegensatz zu den Seltenerd-Elementen tragen die Ni-Atome in diesen Verbindungen erstaunlicherweise nicht zum Magnetismus bei.

2.2 Supraleitung und magnetische Eigenschaften

Die $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen zeigen für einige Seltenerd-Elemente R Koexistenz von Supraleitung und magnetischer Ordnung. Supraleitung wurde für $R = \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Y}, \text{Lu}$ und Sc nachgewiesen. Abgesehen von $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$ tragen die R^{3+} -Ionen magnetische Momente, die bei tiefen Temperaturen magnetisch ordnen. Das gleichzeitige Vorkommen von Supraleitung und magnetischer Ordnung wurde theoretisch für möglich gehalten[5] und in vielen Verbindungen beobachtet[26]. Das Verhältnis von supraleitender zu magnetischer Ordnungstemperatur T_c/T_N variiert in den $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen zwischen Werten viel größer als 1 (11 K/1,5 K für $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$) und Werten kleiner als 1 (5,6 K/10 K für $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$). Demzufolge kann die Skala der T_c/T_N -Werte in einem weiten Bereich verändert werden und es können zwei stark unterschiedliche Bereiche $T_c < T_N$ und $T_c > T_N$ untersucht werden. In Tabelle 2.1 sind die Néel-Temperatur T_N , die supraleitende Übergangstemperatur T_c und das Verhältnis (T_c/T_N) für $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen aufgelistet. Zusätzlich sind der de Gennes-Faktor dG freier R^{3+} -Ionen, der sich aus dem Landé-Faktor g und dem Gesamtimpuls J zu $dG = (g - 1)^2 J(J + 1)$ zusammensetzt, die magnetischen Strukturen und deren Propagationsvektoren τ angegeben[27].

R	T_N	T_c	T_c/T_N	dG	Struktur	τ	Referenz
Y	-	15,5		0			[9]
La	-	-		0			[18]
Ce		0,35		0,179	HGV		[28]
Pr	4,3	-		0,8	kom. AF	(0 0 1)	[25]
Nd	4,8	-		1,488	kom. AF	(0,5 0 0,5)	[25]
Sm	10	-		4,464	AF		[29]
Gd	19	-		15,75	a -Achsen	(0,55 0 0)	[30]
Tb	15	-		10,5	a -Achsen	(0,55 0 0)	[11]
Dy	10,6	5,6	0,53	7,083	kom. AF	(0 0 1)	[31]
Ho	9,0	8,5	0,94	4,5	kom. AF	(0 0 1)	[20,32]
	6,9				c -Achsen Spiral	(0 0 0,915)	
	6,3				a -Achsen	(0,585 0 0)	
Er	6,8	11	1,62	2,55	a -Achsen SDW	(0,5526 0 0)	[21,33]
	< 2,3				schwach FM		[23]
Tm	1,5	11	7,33	1,167	SDW	(0,093 0,093 0)	[22]
Yb	-	-		0,321	Schweres Fermion		[34]
Lu	-	16,6		0			[9]

Tabelle 2.1: Néel-Temperatur T_N , supraleitende Übergangstemperatur T_c , T_c/T_N , de Gennes-Faktor dG des R^{3+} -Ions, magnetische Struktur und deren Propagationsvektor τ der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen[27] (kom. = kommensurable; AF = antiferromagnetisch; SDW = Ladungsdichtewelle; FM = ferromagnetisch; HGV = homogen gemischt valent).

$R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}$ und Ho haben unterhalb von $T = 5$ K zumindest eine kommensurable antiferromagnetische Struktur, die im Fall von $R = \text{Dy}$ und Ho mit der Supraleitung koexistiert. In diesen Verbindungen besteht die kommensurable Struktur aus fer-

romagnetisch geordneten ab -Ebenen, die in c -Richtung antiferromagnetisch angeordnet sind. In den Verbindungen mit $R = \text{Gd, Tb, Ho, Er und Tm}$ existieren in gewissen Temperaturbereichen inkommensurable Strukturen, die innerhalb der ab -Ebene eine Modulation der Momente mit Propagation in a -Richtung $\tau \simeq (0,6 \ 0 \ 0)$ zeigen. Ob es eine Korrelation zwischen dieser inkommensurablen Struktur und einem Nesting an der Fermifläche bei $q = (0,6 \ 0 \ 0)$ [35] gibt, ist bis heute ungeklärt. Das Nesting äußert sich durch ein Maximum der verallgemeinerten Suszeptibilität $\chi(q)$ für einen charakteristischen Wellenvektor q , der die Periode der zu erwartenden Überstruktur bei tiefen Temperaturen bestimmt[35].

2.2.1 BCS-Supraleiter

Nach der Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie (BCS) wird T_c durch folgende Gleichung bestimmt:

$$T_c \approx \Theta_D \exp(-1/VN(E_F)). \quad (2.1)$$

Hierin ist Θ_D die Debye-Temperatur, $N(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermikante und V ist die über die Fermifläche gemittelte anziehende Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Im Rahmen der BCS-Theorie wird der durch Phononen übermittelte anziehende Anteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch eine isotrope, energieunabhängige und schwache Wechselwirkung beschrieben. Effekte, die auf Retardierung der Elektronen-Elektron-Wechselwirkung zurückzuführen sind, werden hierbei vernachlässigt.

Wird $VN(E_F)$ in Gleichung 2.1 durch $(\lambda - \mu_c^*)$ ersetzt, wobei μ_c^* das Coulomb-Pseudopotential und λ die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante ist, so geht Gleichung 2.1 in

$$T_c = 1,13\Theta_D \exp\left(-\frac{1+\lambda}{\lambda - \mu_c^*}\right) \quad (2.2)$$

über. Diese Gleichung hat eine starke Ähnlichkeit mit der McMillan-Formel, die die supraleitende Übergangstemperatur T_c mittelstark gekoppelter Supraleiter beschreibt[36]. Sie wurde aus der Inversion der Eliashberg-Gleichungen der Eliashberg-Theorie[37] unter Verwendung von Tunneldaten für Niob abgeleitet und lautet:

$$T_c = \frac{<\omega_{ln}^2>^{1/2}}{1,20} \exp\left(-\frac{1,04(1+\lambda+\mu_{sp})}{\lambda - (\mu + \mu_{sp})(1+0,62\lambda)}\right) \quad (2.3)$$

Hierin sind $<\omega_{ln}^2>^{1/2}$ die logarithmisch gemittelte Phononenfrequenz und λ , μ und μ_{sp} die Kopplungsparameter der Elektron-Phonon, Elektron-Elektron und Elektron-Spin-Wechselwirkung. Die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ ist durch Gleichung 2.4 gegeben.

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega_{ln})}{\omega_{ln}} \quad \text{mit} \quad \omega_{ln} = \exp\left(\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \ln(\omega) d\omega\right) \quad (2.4)$$

$\alpha^2 F(\omega)$ ist die Elektron-Phonon-Spektralfunktion, die nur für klassische Supraleiter durch Inversion der Eliashberg-Gleichungen[37] im Zusammenhang mit Tunnalexperimenten bekannt ist. Die bisher für $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen vorliegenden experimentellen Daten aus Punktkontaktspektren deuten auf starke Elektron-Phonon-Kopplung hin, lassen aber noch keine Bestimmung von $\alpha^2 F(\omega_{ln})$ zu. Durch λ läßt sich die Kopplung klassifizieren; man spricht von schwacher Kopplung für $\lambda \ll 1$, von starker Kopplung für $\lambda \gg 1$ und für $\lambda \simeq 1$ von mittlerer Kopplung.

Eine Abschätzung von λ für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ aus dem Isotopeneffekt für Bor und dem Phononenspektrum führte auf $\lambda = 0,65$ [38], das heißt: eine mittlere Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung. Etwas höhere Werte ($\lambda = 1,15$ für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\lambda = 0,95$ für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$) wurden von Michor et al.[39] angegeben.

Da eine Auswertung von Gleichung 2.2 aus den genannten Gründen nicht möglich ist, bleibt als wesentliche Vermutung, daß zur Erzielung hoher T_c -Werte entsprechend Gleichung 2.1 eine hohe Zustandsdichte erforderlich ist. Dieser Gesichtspunkt wird im nächsten Abschnitt vertieft.

2.2.2 Zustandsdichte

Ausgehend von kristallographischen Daten wurden für die unmagnetischen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Y}$, Lu und La Bandstrukturrechnungen durchgeführt[40,19,41,42]. Aus den Berechnungen folgt, daß die $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen einen dreidimensionalen elektronischen Charakter aufweisen und daß kovalente Bindungen in diesen Substanzen vorherrschen. Die berechneten Zustandsdichten zeigen für die supraleitenden Verbindungen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [42] und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [19] ein scharfes Maximum in der Nähe der Fermikante, wie es in Abbildung 2.4 exemplarisch für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ dargestellt ist.

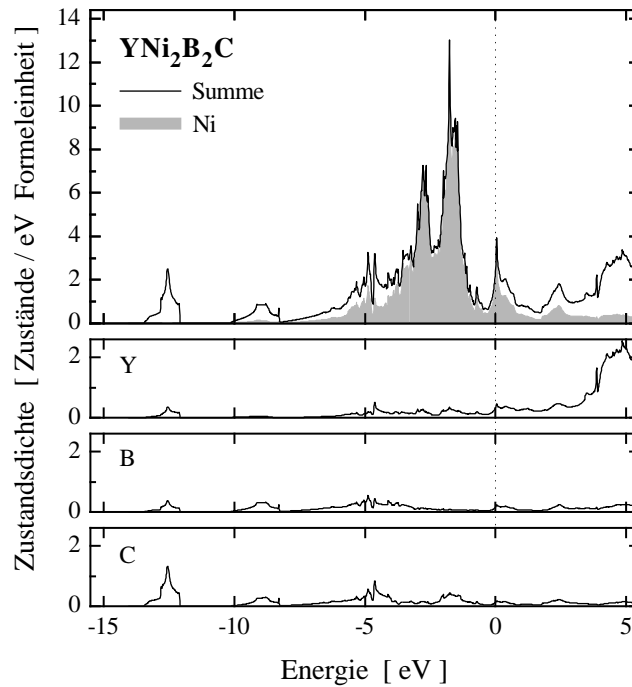


Abbildung 2.4: Elektronische Zustandsdichte von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [40].

Dieses Maximum resultiert im wesentlichen aus Anteilen der $\text{Ni}(3d)$ -Bänder, enthält aber auch Beiträge der anderen Atome. Es scheint die Ursache für die für intermetallische Verbindungen hohen supraleitenden Übergangstemperaturen in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ zu sein. Dabei ergeben sich für diese beiden Verbindungen Werte für die Zustandsdichte $N(E_F) \simeq 4$ (Zustände)/(eV Einheitszelle). Im Gegensatz dazu weist die nicht supraleitende Verbindung $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ eine deutlich geringere Zustandsdichte von $N(E_F) \simeq 2$ (Zustände)/(eV Einheitszelle) auf. Die Verschiebung von E_F aus dem lokalen Maximum der Zustandsdichte heraus ist möglicherweise mit

einem deutlich kleineren B-Ni-B-Winkel von 102° gegenüber dem nahezu optimalen B-Ni-B-Winkel von $108,7^\circ$ in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen korreliert. Weitere Informationen über die elektronische Struktur wurden aus spektroskopischen Untersuchungen, wie zum Beispiel Photoemission und Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie gewonnen. Hierdurch wird der dreidimensionale kovalente Charakter der Bindungen in den $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen bestätigt[43]. Von den nichtmagnetischen $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen sind die mit $R = \text{Y}$ und Lu die am besten untersuchten Verbindungen. Beide Verbindungen wurden durch Messungen der Magnetisierung[9,44,45], der Suszeptibilität[46,47], des Widerstandes[48,49], der spezifischen Wärme[50–52,39] und der Mikrowellenleitfähigkeit[53], um nur einige zu nennen, als Typ-II-Supraleiter charakterisiert. Obwohl die Kristallstruktur eine niedrige Symmetrie aufweist, konnte kein ausgeprägtes anisotropes Verhalten der supraleitenden Eigenschaften nachgewiesen werden. Die charakteristischen Größen der beiden Verbindungen sind in Tabelle 2.2 angeführt.

	$\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	Referenz
T_c	16,6 K	15,5 K	[9]
κ_{GL}	12	13...20	[44,54]
$\lambda^*(0)$	70 nm	120...160 nm	[44,54]
$\xi_0(0)$	6 nm	8...10 nm	[44,54]
$\mu_0 H_{c_2}(0)$	12 T	3,5...11 T	[38,39,44,54]
$\mu_0 H_{c_1}(0)$		0,02...0,03 T	[44,54]
γ_{iso}		1...1,2	[44]
γ	19...19,5 mJ/mol K	18,2...18,7 mJ/mol K	[39,50,52]
$N(E_F)$	4,8 Zustände / eV EZ	4,0 Zustände / eV EZ	[40,55]
λ	1,15	0,95	[39]
$\Delta(0)$	2,2 meV	2...2,5 meV	[56]

Tabelle 2.2: Charakteristische Größen der Verbindungen $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$: supraleitende Übergangstemperatur T_c , Ginzburg-Landau Parameter κ_{GL} , Eindringtiefe λ^* , Kohärenzlänge ξ_0 , oberes kritisches Feld H_{c_2} , unteres kritisches Feld H_{c_1} , Anisotropiekonstante γ_{iso} , Koeffizient der spezifischen Wärme γ , Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ (EZ = Einheitszelle), Elektron-Phonon-Kopplungsparameter λ und supraleitende Energielücke Δ .

2.2.3 Typ-II-Supraleiter

Die supraleitenden $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen stellen Typ-II-Supraleiter dar, das heißt, ein äußeres Magnetfeld dringt schon bei relativ kleinen Feldern in Form von Flußschläuchen in den Supraleiter ein. Typ-II-Supraleiter schirmen äußere Magnetfelder, die kleiner als das untere kritische Feld H_{c_1} sind, vollständig ab. Diese Felder liegen bei den $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen typischerweise in der Größenordnung von $\mu_0 H_{c_1}(0) \sim 20$ mT, wohingegen die oberen kritischen Felder H_{c_2} , die die Supraleitung zerstören, durchaus einige Tesla betragen ($\mu_0 H_{c_2}(0) = 11$ T für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [38]). Der Zustand zwischen unterem und oberem kritischem Feld wird als gemischter Zustand bezeichnet. In diesem Zustand ist der Supraleiter von Flußschläuchen durchsetzt, wobei jeder Flußschlauch genau ein Flußquant Φ_0 trägt. Flußschläuche sind parallel zum äußeren Magnetfeld orientiert und bestehen aus einem normalleitenden Kern, der von supraleitenden Abschirmströmen kreisförmig

umgeben ist. Je größer das äußere Feld ist, desto mehr Flußschläuche dringen in den Supraleiter ein und die Dichte der Flußschläuche wird erhöht. Ist das obere kritische Feld erreicht, so überlappen sich die normalleitenden Flußschlauchkerne und die Supraleitung ist zerstört. Die Dynamik dieses Flußschlauchgitters bestimmt die kritische Stromdichte. Wird ein Typ-II-Supraleiter im äußeren Magnetfeld mit einer Stromdichte belastet, so führt die Lorentzkraft zu einer Bewegung der Flußschläuche. Um verlustfreien Stromtransport realisieren zu können, muß die Bewegung der Flußschläuche durch Pinning verhindert werden.

2.2.4 Das obere kritische Feld

Das obere kritische Feld H_{c_2} eines konventionellen, nichtmagnetischen Supraleiters im Magnetfeld ergibt sich aus der elektromagnetischen Wechselwirkung des Feldes mit den Bahnmomenten und den Spins der Leitungselektronen.

Klassisches Einband-Modell

Jedes Elektronenorbital einer Elementarzelle eines kristallinen Festkörpers bildet ein sogenanntes Energieband, welches die Dispersion der Energieverteilung im Impulsraum beschreibt. Im Rahmen des Einband-Modells wird für kleine Energieskalen, wie zum Beispiel bei der Supraleitung, die Beschreibung auf das Band an der Fermienergie beschränkt. Für den Fall, daß mehrere Energiebänder die Fermienergie kreuzen, kann man oft in guter Näherung aus diesen Bändern durch Mittelung ein effektives Band bilden und die Beschreibung so auf ein Einband-Modell reduzieren. Die Ginzburg-Landau-Theorie beschreibt die Veränderungen des supraleitenden Ordnungsparameters. Aus dieser Theorie kann die bekannte Beziehung $H_{c_2}^* = \Phi_0/2\pi\xi_0^2$ abgeleitet werden, mit dem Flußquant Φ_0 und der Kohärenzlänge ξ_0 . Ausgehend von dieser Theorie gelang es, für einen isotropen und schwach gekoppelten Supraleiter eine mikroskopische Beschreibung zu geben[57]. Da es bisher keine umfassende Theorie für stark gekoppelte Supraleiter gibt, wird die Beschreibung schwach gekoppelter Supraleiter als Näherung für die Beschreibung der stark gekoppelten supraleitenden RNi_2B_2C -Verbindungen herangezogen. Die Werthamer-Helfand-Hohenberg-Theorie (WHH)[58] resultiert in einer vollständigen Beschreibung des normierten oberen kritischen Feldes $h = H_{c_2}(T)/H_{c_2}(0)$. Diese Beschreibung ist zwar exakt, aber nicht analytisch. Sie unterscheidet zwischen Supraleitern, die sich im sogenannten *clean limit* oder *dirty limit* befinden. Im Fall eines *clean limit* Supraleiters, der dadurch gegeben ist, daß die mittlere freie Weglänge l wesentlich größer als die supraleitende Kohärenzlänge ξ_0 ($l \gg \xi_0$) ist, kann das obere kritische Feld H_{c_2} durch die Gleichung:

$$\log\left(\frac{1}{t}\right) = -\Psi\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{4t}{\sqrt{h}} \int_0^\infty d\omega \exp(-\omega^2) \arg\Gamma\left(\frac{1}{2} + \frac{i\omega\sqrt{h}}{2t}\right) \quad (2.5)$$

bestimmt werden[58]. Hierin sind $t = T/T_c$ die relative Temperatur, v_F die Fermigeschwindigkeit und Ψ die Digammafunktion.

Im Fall eines *dirty limit* Supraleiters ($l \ll \xi_0$) vereinfacht sich die WHH-Gleichung zu:

$$\log\left(\frac{1}{t}\right) = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{h}{2t}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right). \quad (2.6)$$

Ausgehend von Gleichungen 2.5 und 2.6 kann das obere kritische Feld H_{c_2} bei $T = 0$ K sowohl im *clean limit* als auch im *dirty limit* berechnet werden, sofern der Supraleiter keine magnetischen Ionen enthält und sofern die Wechselwirkung mit den Spins der Leitungselektronen vernachlässigbar ist. Man erhält:

$$\begin{aligned} H_{c_2}^*(0) &= \frac{2\pi^2 k_B^2 T_c^2}{e\hbar v_F^2} && \text{clean limit} \\ &= 2,64 \frac{k_B T_c}{e\tau v_F^2} && \text{dirty limit} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Im *dirty limit* kann der gesamte Temperaturverlauf des oberen kritischen Feldes anhand des Maki Parameters α , $H_{c_2}^*(0) = \Phi_0/2\pi\xi_0^2$ und λ angegeben werden:

$$H_{c_2}(T) = H_{c_2}^*(0) - 0,22 \frac{\alpha}{\lambda T_c} H_{c_2}^2(T) \quad (2.8)$$

Im *clean limit* hat das obere kritische Feld in der Nähe von T_c eine positive Krümmung, wohingegen im *dirty limit* das obere kritische Feld nahe T_c mit Krümmung Null beginnt, die für kleinere Temperaturen negativ wird[26,59]. Die Krümmung nimmt in beiden Fällen zu tieferen Temperaturen immer weiter ab, was dazu führt, daß sie im *clean limit* ihr Vorzeichen ändert. Als Grenze für den Vorzeichenwechsel kann $T = 0,95 T_c$ als grobe Orientierungshilfe angenommen werden[59]. An dieser Stelle zeigt das Einband-Modell Schwächen auf. Das Hauptproblem liegt in der genauen Erfassung der Krümmung, insbesondere deren Vorzeichenwechsel im Fall eines *clean limit* Supraleiters. Supraleitende Verbindungen vom Typ RNi_2B_2C haben typischerweise mittlere freie Weglängen im Bereich von $l = 100$ nm und Korrelationslängen von $\xi_0 = 5,5 \dots 10$ nm[38,59] und sind damit sicherlich keine Supraleiter im *dirty limit*.

Zweiband-Modell

Shulga et al.[38] zeigten, daß das klassische isotrope Einband-Modell nach der Eliashberg-Theorie für die RNi_2B_2C -Verbindungen mit unmagnetischen R -Elementen keine befriedigende Beschreibung des gesamten $H_{c_2}(T)$ -Verlaufes bietet. Im *clean limit* konnte das obere kritische Feld im Rahmen dieses Zweiband-Modells berechnet werden. In Abbildung 2.5 werden die Anpassungen des oberen kritischen Feldes nach dem isotropen Einband-Modell mit der Anpassung im Rahmen des vorgeschlagenen Zweiband-Modells verglichen.

Der Vergleich mit der experimentellen $H_{c_2}(T)$ -Kurve für $LuNi_2B_2C$ zeigt, daß das Einband-Modell bei realistischen Streuraten an Verunreinigungen $\gamma_{imp} = \frac{\hbar v_F}{k_B T}$ lediglich die Anfangssteigung von $H_{c_2}(T)$ in der Nähe von T_c richtig beschreibt. Die Werte von $H_{c_2}(0)$ liegen jedoch weit unter den experimentell bestimmten. Prinzipiell ist auch in diesem Modell, in dem $H_{c_2}(T)$ eine negative Krümmung aufweist, eine Anpassung größerer $H_{c_2}(0)$ -Werte möglich, wenn sehr große Streuraten an Verunreinigungen angenommen werden. Die benötigten Streuraten sind jedoch unrealistisch groß und darüber hinaus gelingt es nicht, den Temperaturverlauf bei mittleren und hohen Temperaturen zu beschreiben. Demzufolge ist das isotrope Einband-Modell ungeeignet, die experimentelle $H_{c_2}(T)$ -Kurve zu beschreiben.

Die absoluten Werte von $H_{c_2}(T)$ für alle T und insbesondere $H_{c_2}(0)$ sowie die positive Krümmung von $H_{c_2}(T)$ werden durch ein Zweiband-Modell quantitativ richtig beschrieben, das Shulga et al.[38] für die RNi_2B_2C -Verbindungen mit unmagnetischen R -Elementen vorgeschlagen haben. Durch dieses Modell konnte $H_{c_2}(T)$ unter Zugrundelegung der für die Bestimmung von $H_{c_2}(T)$

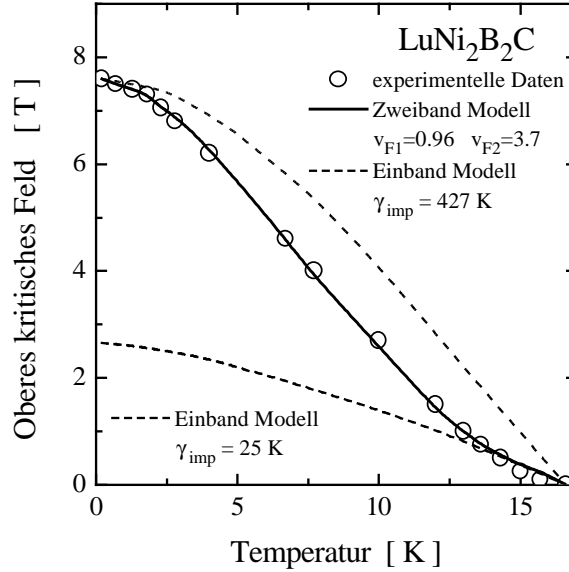


Abbildung 2.5: Experimentelle Daten des oberen kritischen Feldes von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (magnetisches Feld parallel zur c -Achse) verglichen mit theoretisch bestimmten Fitkurven: (i) das isotrope Einband-Modell mit einer Fermi Geschwindigkeit von $v_F = 2,76 \cdot 10^5$ m/s und verschiedenen Streuraten an Verunreinigungen ($\gamma_{\text{imp}} = \frac{\hbar v_F}{k_B l}$) (ii) das Zweiband-Modell mit den angegebenen Fermigeschwindigkeiten v_{Fi} ($i = 1,2$) in Einheiten von 10^5 m/s. Nach[38].

relevanten experimentell bestimmten Größen hinreichend genau angepaßt werden. Innerhalb dieses Zweiband-Modells wird die positive Krümmung des oberen kritischen Feldes hauptsächlich von der Kopplung zwischen den Bändern und zu einem kleinen Teil von dem Verhältnis der Fermigeschwindigkeiten in den Bändern bestimmt. Für die unmagnetischen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen bedeutet dies, daß es zumindest zwei Gruppen von Elektronen gibt, die eine signifikant unterschiedliche Fermigeschwindigkeit haben, eine starke Kopplung in dem Band mit kleiner Fermigeschwindigkeit aufweisen und daß es eine nicht zu vernachlässigende Kopplung zwischen den Bändern mit kleiner und großer Fermigeschwindigkeit gibt. Shulga et al.[38] machen die Kopplung zwischen den Bändern für die positive Krümmung des oberen kritischen Feldes im *clean limit* Fall verantwortlich. In diesem Zweiband-Modell wurden die positive Krümmung von $H_{c2}(T)$, $H_{c2}(0)$ und T_c durch einen zunehmenden Anteil an Verunreinigungen, die für die Interbandstreuung verantwortlich sind, verringert, bis mit dem Verschwinden der positiven Krümmung der *dirty limit* Fall erreicht ist.

2.2.5 Supraleiter mit paramagnetischen Verunreinigungen

Supraleitung wird nicht nur durch ferromagnetische Ordnung zerstört, sondern auch durch einen kleinen Anteil von paramagnetischen Verunreinigungen unterdrückt. Das zeigten bereits 1959 durchgeführte Messungen an Lanthan, dessen supraleitende Übergangstemperatur von $T_c = 4,9$ K durch Zusätze paramagnetischer R^{3+} -Ionen im Bereich von 1 at-% auf $T_c = 0$ K abgesenkt wurde. Gleichzeitig wurde dabei nachgewiesen, daß der Gesamtspin des paramagnetischen R^{3+} -Ions für die Absenkung verantwortlich ist[3]. Dies impliziert, daß die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins der Verunreinigungs- R^{3+} -Ionen \vec{S} und denen der Leitungselektronen \vec{s} diesen

Effekt verursacht[60,61]. Der entsprechende Hamiltonoperator ist durch

$$\mathcal{H}_{ex} = \frac{1}{N} \sum_i I(\vec{S}_i \cdot \vec{s}) = -2I\vec{S} \cdot \vec{s} = -2I(g-1)\vec{J} \cdot \vec{s} \quad (2.9)$$

gegeben. Hierin ist I der Austauschwechselwirkungsparameter und N die Anzahl der paramagnetischen Verunreinigungsatome in dem System. Die Theorie, die den Einfluß von paramagnetischen Verunreinigungen auf die Supraleitung beschreibt, wurde von Abrikosov und Gor'kov 1961 formuliert[4]. Die Spins der paramagnetischen Verunreinigungen sind, so wird es vorausgesetzt, statistisch verteilt und untereinander nicht korreliert.

Anhand des Paarbrechungsparameters $\rho = (xN(E_F)I^2dG)/(\hbar T_c^0)$ sagt die Abrikosov-Gor'kov-Theorie die Absenkung von T_c durch Gleichung 2.10 voraus[4].

$$\ln\left(\frac{T_c^0}{T_c}\right) = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{T_c^0\rho}{2T_c}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (2.10)$$

Hierin stehen T_c^0 für die supraleitende Übergangstemperatur ohne und T_c für die mit magnetischen Verunreinigungen, $N(E_F)$ ist die Zustandsdichte an der Fermikante, Ψ ist die Digammafunktion und $dG = (g_J - 1)^2 J(J+1)$ der de Gennes-Faktor mit dem Landé Faktor $g_J = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/[2J(J+1)]$. Für kleinere Konzentrationen und bei schwacher Wechselwirkung der paramagnetischen Verunreinigungen geht Gleichung 2.10 in

$$\delta T_c = T_c^0 - T_c = \frac{\pi^2}{8k_B} x N(E_F) I^2 dG \quad (2.11)$$

über, das heißt, es ergibt sich eine lineare Absenkung von T_c als Funktion der Verunreinigungskonzentration x . Die Unterdrückungsrate $\delta T_c/x$ skaliert entsprechend Gleichung 2.11 mit dem de Gennes-Faktor dG des paramagnetischen R^{3+} -Ions.

2.2.6 de Gennes-Skalierung

Die Absenkung der supraleitenden Übergangstemperatur T_c folgt im Fall kleiner Konzentrationen paramagnetischer Verunreinigungen einer de Gennes-Skalierung. Eine derartige Skalierung wurde auch für die antiferromagnetische Ordnungstemperatur T_N gefunden. Die Wechselwirkung zwischen den Momenten der R^{3+} -Ionen in einem Metall wird durch die Leitungselektronen übertragen und ist als Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-Wechselwirkung (RKKY) bekannt. Diese Wechselwirkung führt zu einer linearen Abhängigkeit der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur T_N vom de Gennes-Faktor dG , der eine Funktion der Quantenzahlen L , S und J bezüglich der ungefüllten $4f$ -Schale des R^{3+} -Ions ist[62].

$$T_N \approx I^2 dG. \quad (2.12)$$

In Abbildung 2.6 sind die supraleitenden Übergangstemperaturen und die antiferromagnetischen Ordnungstemperaturen der RNi_2B_2C -Verbindungen in Abhängigkeit vom de Gennes-Faktor aufgetragen. Es wird für T_N und T_c ein annähernd linearer Zusammenhang mit dem de Gennes-Faktor beobachtet. Da eine de Gennes-Skalierung im Fall von T_c nur für kleine Verunreinigungskonzentrationen paramagnetischer Ionen erwartet wird, ist dieses Ergebnis überraschend. Allerdings ist schon von den ternären magnetischen Supraleitern bekannt, daß die de Gennes

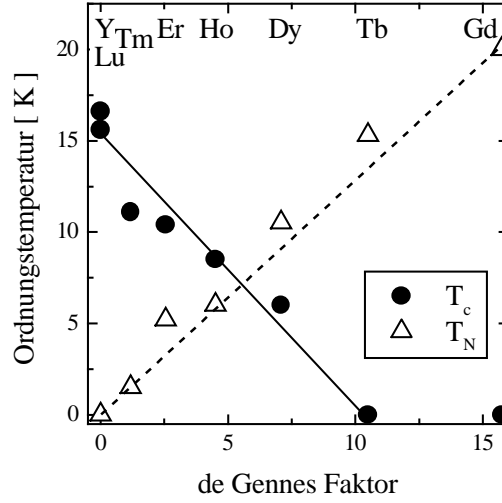


Abbildung 2.6: Supraleitende Übergangstemperatur T_c und antiferromagnetische Ordnungstemperatur T_N in Abhängigkeit vom de Gennes-Faktor für einige RNi_2B_2C -Verbindungen. Die ausgezogene Linie entspricht der durch Kristallfeldeffekte vorgetäuschten linearen Skalierung von T_c mit dem de Gennes-Faktor und die gestrichelte Linie dem der magnetischen Ordnungstemperaturen nach der RKKY-Theorie[62].

Skalierung auch für höhere Konzentrationen des R -Elements und damit des effektiven magnetischen Moments gültig ist, wenn die $4f$ -Zustände der R^{3+} -Ionen nur schwach mit den Leitungselektronen hybridisiert sind[26]. Gerade das ist der Fall sowohl für die Chevrel-Phasen als auch für die Rhodiumverbindungen. In ähnlicher Weise kann die de Gennes-Skalierung für δT_c der RNi_2B_2C -Verbindungen verstanden werden. Es ist jedoch bekannt, daß die lineare Skalierung von T_c durch den Einfluß von Kristallfeldeffekten[63], eine Variation der Austauschwechselwirkungskonstanten für die verschiedenen Seltenerd-Verbindungen[63] und durch die Änderung des B-Ni-B-Winkels innerhalb der RNi_2B_2C -Verbindungsreihe[19] vorgetäuscht wird.

Um diese Frage näher zu untersuchen, wurde eine Reihe von $R_xR'_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen untersucht. Als effektiver de Gennes-Faktor der jeweiligen Verbindungen wird der auf dem Seltenerd-Gitterplatz durch einfache Mittelung über die beiden de Gennes-Faktoren der Elemente R und R' berechnete Wert verwendet:

$$dG_{eff} = x \cdot dG(R) + (1 - x) \cdot dG(R') \quad (2.13)$$

Für die Absenkung von T_c werden in $R_xR'_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen unterschiedliche Abhängigkeiten von dG_{eff} beobachtet. Es wurde gezeigt, daß T_c sowohl in $Ho_xY_{1-x}Ni_2B_2C$ [64] als auch in $Er_xY_{1-x}Ni_2B_2C$ [51] linear mit der Konzentration und damit auch mit dG_{eff} skalierbar ist. Zudem genügen beide Verbindungen demselben linearen Verlauf von $T_c(dG_{eff})$, wie es im linken Teilbild von Abbildung 2.7 gezeigt ist. In beiden Verbindungsreihen ist die Abnahme von $T_c(x)$ durch die Konzentration der magnetischen Momente bedingt. Es ist jedoch eher als Ausnahme anzusehen, daß eine de Gennes-Skalierung für T_c im gesamten Konzentrationsbereich zwischen $x = 0$ und $x = 1$ beobachtet wird. Von Cho et al.[63] wurden am Beispiel verschiedener Mischsysteme Abweichungen von dieser Skalierung nachgewiesen. In Abbildung 2.7 ist im rechten Bild das Versagen der de Gennes Skalierung für die Systeme $Dy_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ und $Dy_xHo_{1-x}Ni_2B_2C$ [63] gezeigt.

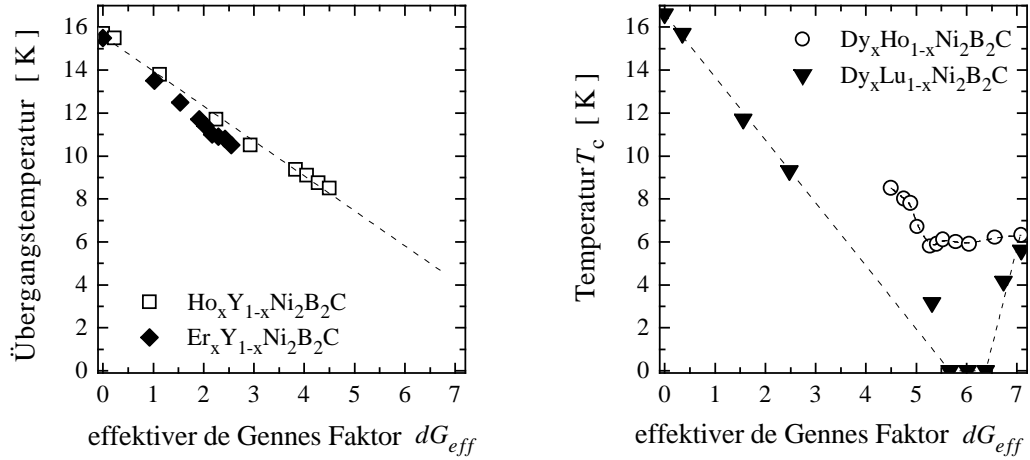


Abbildung 2.7: Supraleitende Übergangstemperaturen T_c von $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen in Abhängigkeit vom effektiven de Gennes-Faktor dG_{eff} . Im linken Bild ist für $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ [64] und $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ [51] eine lineare Skalierung von $T_c(dG_{eff})$ gezeigt, wohingegen diese Skalierung in den Verbindungen $\text{Dy}_x\text{Ho}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{Dy}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ [63] zusammenbricht (rechtes Bild).

Die Supraleitung wird durch eine kritische Konzentration von magnetischen Verunreinigungen unterdrückt[4]. Die stärkste Absenkung von T_c wird in $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ [63] und $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen[65] beobachtet. Aufgrund ihrer isotropen $4f$ -Elektronenverteilung werden die Gd^{3+} -Ionen in $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ praktisch nicht durch Kristallfelder beeinflusst. Da Y und Lu vollständig aufgefüllte Elektronenschalen besitzen, sind in $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen Kristallfeldeffekte ebenfalls vernachlässigbar. Das auf der Elektronen- beziehungsweise Ladungsverteilung beruhende magnetische Moment der Gd^{3+} -Ionen weist keine ausgezeichnete Richtung auf, wodurch von diesem eine starke Paarbrechung ausgeht. Daher können diese Verbindungen als Referenzsysteme für die magnetische Paarbrechung in $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im Rahmen der Abrikosov-Gor'kov-Theorie betrachtet werden[66]. Verursacht das Kristallfeld hingegen Vorzugsorientierungen der magnetischen Momente, wie im Fall von $R = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$ und Tb , so ist der effektive Streuquerschnitt reduziert und die Paarbrechung wirkt sich schwächer aus. Eine weitere Besonderheit ist, daß die supraleitende Übergangstemperatur von $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ steiler abfällt als die von $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$. Dieser Trend läßt sich auch in $\text{Dy}_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{Ho}_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R' = \text{Y}, \text{Lu}$ erkennen. Da die Zustandsdichten in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ nahezu gleich sind[19,67], kann die stärkere Absenkung von $T_c(dG_{eff})$ in $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen gegenüber der in $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen durch eine stärkere Austauschwechselwirkung der magnetischen R^{3+} -Ionen hervorgerufen sein. Diese ist womöglich durch die um ca 3 % kleinere Einheitszelle von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Vergleich mit $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ verursacht. In Abbildung 2.8 sind die supraleitenden Übergangstemperaturen von verschiedenen $\text{Y}_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen in Abhängigkeit vom effektiven de Gennes-Faktor aufgetragen. Für das Referenzsystem $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ist der Zusammenbruch der Supraleitung im Rahmen der Abrikosov-Gor'kov-Theorie[4] bei einem de Gennes-Faktor von 4,5 erreicht. Für die $\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen bricht die Supraleitung ebenfalls bei einem kritischen effektiven de Gennes-Faktor von $dG_{krit} = 4,5$ zusammen, obwohl für die Verbindung ähnliche Kristallfeldeffekte wie für die mit $R = \text{Ho}$ und Dy erwartet werden.

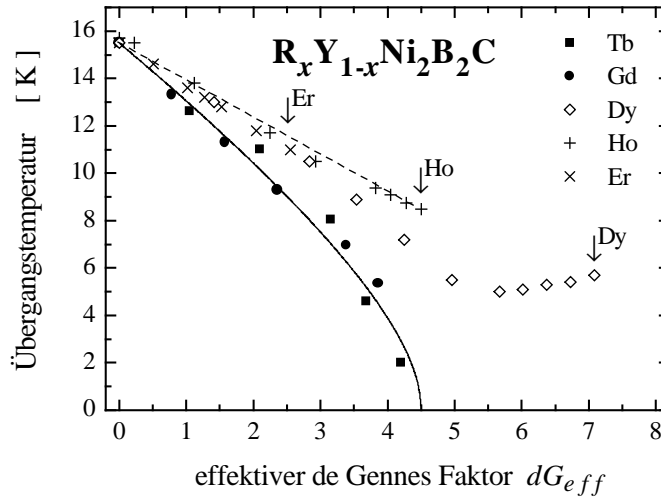


Abbildung 2.8: Supraleitendübergangstemperaturen von verschiedenen $Y_x R'_{1-x} Ni_2 B_2 C$ -Verbindungen ($R = Gd, Tb$ [68], Er, Ho, Dy [66]) in Abhängigkeit vom effektiven de Gennes Faktor. Die durchgezogene Linie entspricht der Abrikosov-Gor'kov-Theorie.

Insofern ist das für $R = Tb$ gefundene Verhalten bisher unverstanden. Qualitativ kann die reduzierte magnetische Paarbrechung für $R = Ho$ und Dy mit der Kristallfeldaufspaltung erklärt werden[63].

Aufgrund von Kristallfeldaufspaltungen, die Gasser et al.[69] durch inelastische Neutronenbeugung an $RNi_2 B_2 C$ -Verbindungen mit $R = Ho, Er$ und Tm nachgewiesen haben, wurde der Einfluß des Kristallfeldes auf die de Gennes-Skalierung errechnet[66]. Unter Zuhilfenahme der Theorie von Fulde und Peschl[70] wurde die durch das Kristallfeld verursachte Verringerung des effektiven de Gennes-Faktors in der Größenordnung von 10 % abgeschätzt. Allerdings wird für $R = Ho$ im Vergleich zu $R = Gd$ eine Absenkung des effektiven de Gennes-Faktors um etwa 30 % beobachtet, die bisher noch nicht verstanden wird.

$R_x R'_{1-x} Ni_2 B_2 C$ -Verbindungen, die aus zwei verschiedenen magnetischen Seltenerd-Elementen bestehen, zeigen ebenfalls einen Zusammenbruch der de Gennes-Skalierung. Bisher wurden erst wenige Verbindungsreihen dieser Art untersucht. Ein Zusammenbruch der de Gennes-Skalierung für T_c wurde in $HoDy_{1-x} Ni_2 B_2 C$ [63] gefunden, daneben wurde in $Er_x Tb_{1-x} Ni_2 B_2 C$ [71] das Versagen der de Gennes-Skalierung für T_N beobachtet. In Abbildung 2.9 sind die supraleitenden Übergangstemperaturen und die antiferromagnetischen Ordnungstemperaturen der Mischreihen $HoDy_{1-x} Ni_2 B_2 C$ und $Er_x Tb_{1-x} Ni_2 B_2 C$ in Abhängigkeit vom effektiven de Gennes-Faktor dargestellt. In $HoDy_{1-x} Ni_2 B_2 C$ skaliert T_N linear mit dem de Gennes-Faktor, wohingegen T_c mit sinkender Ho -Konzentration abnimmt und, sobald T_N , welches linear zwischen $HoNi_2 B_2 C$ und $DyNi_2 B_2 C$ ansteigt, größer als T_c wird, einen nahezu konstanten Wert für kleinere Ho -Konzentrationen aufweist. Die lineare Skalierung von T_N wird nur wenig gestört, da Dy^{3+} und Ho^{3+} nahezu gleiche durch das Kristallfeld verursachte Anisotropien aufweisen und die Momente bei tiefen Temperaturen ähnlich ordnen[63]. Infolgedessen kann der Zusammenbruch der de Gennes-Skalierung in $HoDy_{1-x} Ni_2 B_2 C$ und $Dy_x Lu_{1-x} Ni_2 B_2 C$ sowie die unterschiedliche Veränderung von T_c für $T_N > T_c$ durch ein Weichwerden des Phononenspektrums aufgrund der Substitution und durch magnetische Anregungen (Magnonen) erklärt werden[63]. In $Er_x Tb_{1-x} Ni_2 B_2 C$ wird eine lineare Abnahme von T_c mit steigender Tb -Konzentration beobachtet.

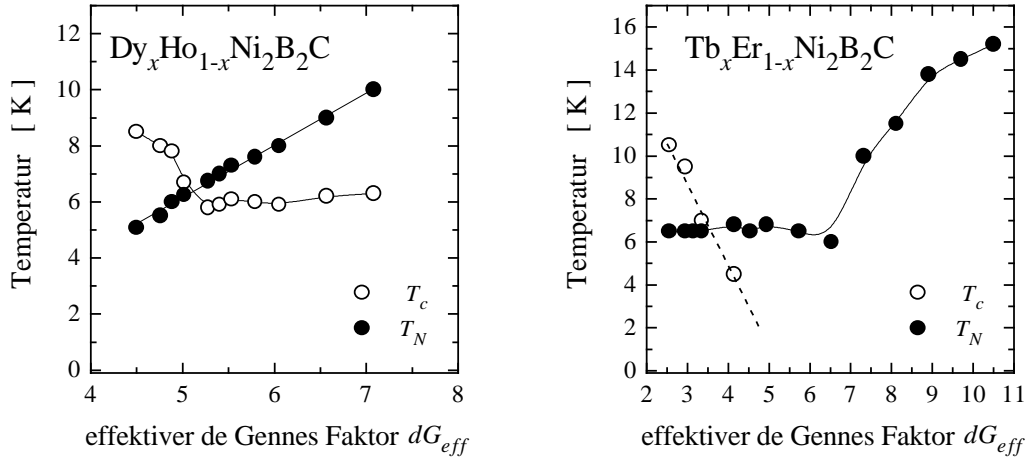


Abbildung 2.9: T_c und T_N von $Ho_xDy_{1-x}Ni_2B_2C$ (links, nach[63]) und $Er_xTb_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen (rechts, nach[7]) in Abhängigkeit vom effektiven de Gennes-Faktor dG_{eff} .

tet, wobei T_c im Bereich $0 < x < 0,2$ von $T_c = 10,5$ K auf 5 K abfällt und für größere Tb-Konzentrationen nicht mehr nachweisbar ist[7]. Womöglich ist die schwach-ferromagnetische Ordnung, die in $TbNi_2B_2C$ nachgewiesen wurde[72], der Grund für den steilen Abfall von $T_c(x)$. Die antiferromagnetische Ordnungstemperatur hingegen zeigt im Bereich $0 < x < 0,5$ nahezu keine Veränderung und steigt erst mit größerer Tb-Konzentration steil an[71].

2.2.7 Wechselspiel zwischen Supraleitung und Magnetismus

Die $DyNi_2B_2C$ -Verbindung befindet sich unterhalb T_c im antiferromagnetisch geordneten Zustand, das heißt, es wird Koexistenz von Supraleitung und langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung beobachtet. Im Gegensatz hierzu wird an $HoNi_2B_2C$ und $ErNi_2B_2C$ ein *reentrant* Verhalten beobachtet[48]. In Abbildung 2.10 ist exemplarisch für $HoNi_2B_2C$ das *reentrant* Verhalten anhand der Suszeptibilität im Nullfeld in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Unterhalb des supraleitenden Übergangs verringert sich in einem kleinen Temperatur-

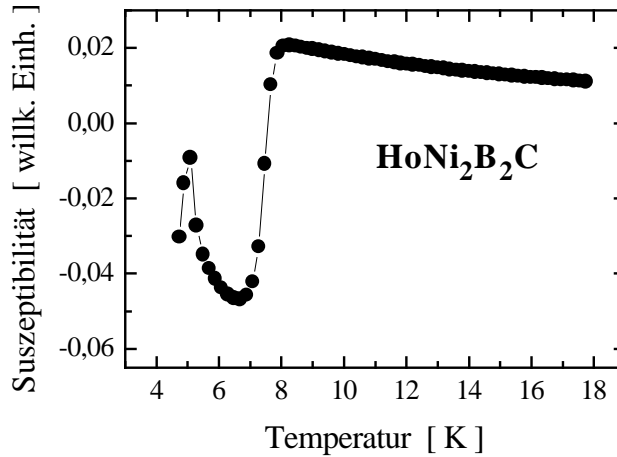


Abbildung 2.10: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität einer $HoNi_2B_2C$ -Probe.

intervall der Anteil der supraleitenden Phase. Die Suszeptibilität nimmt wieder größere Werte an.

In Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung innerhalb eines Homogenitätsgebietes verschieben sich die supraleitenden Eigenschaften der Verbindung. Bei $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mit einer hohen supraleitenden Übergangstemperatur ($T_c \simeq 8,5$ K) wird ohne äußeres Magnetfeld kein totales *reentrant*-Verhalten beobachtet. Erst wenn T_c hinreichend weit zu tieferen Temperaturen verschoben ist, tritt das *reentrant*-Verhalten auf. Schmidt et al.[73,74] konnten zeigen, daß T_c und das *reentrant*-Verhalten stark von der Zusammensetzung der Verbindung im Homogenitätsgebiet abhängig sind.

Das *reentrant*-Verhalten kann durch das Zusammenspiel der supraleitenden und der magnetischen Übergänge verstanden werden. Hierbei kommt es durch Bildung einer magnetischen Phase zu Paarbrechung, die den partiellen Übergang in den normalleitenden Zustand bewirkt. Bisher war ungeklärt, welche magnetische Struktur für das *reentrant*-Verhalten verantwortlich ist. In Kapitel 8 wird diese offene Frage eingehend untersucht. Das *reentrant*-Verhalten führt zu einem Minimum in $H_{c2}(T)$, wie es in Abbildung 2.11 zusammen mit den $H_{c2}(T)$ -Verläufen anderer $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen dargestellt ist. Das obere kritische Feld wird von den magnetischen Momenten der R^{3+} -Ionen in den $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen direkt beeinflußt.

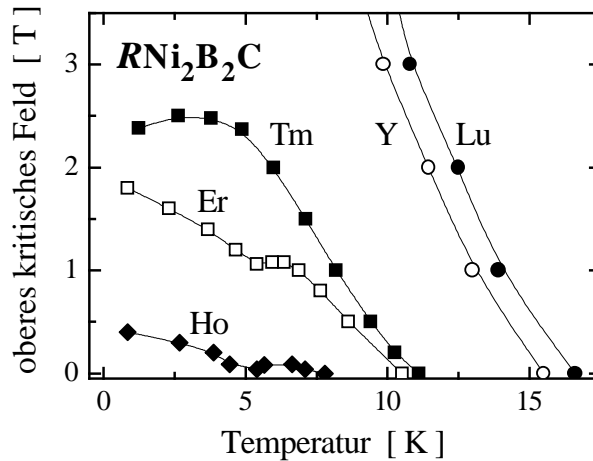


Abbildung 2.11: Oberes kritisches Feld in Abhängigkeit von der Temperatur für $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Tm}, \text{Er}$ und Ho nach[48].

Bei der in Abbildung 2.11 nicht gezeigten Verbindung $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ tritt der seltene Fall ein, daß sich die supraleitende Phase bei vorhandener antiferromagnetischer Ordnung ausbildet. Im Verlauf von $H_{c2}(T)$ sind keinerlei Anomalien sichtbar und er ähnelt dem Verhalten einer $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung mit unmagnetischen R^{3+} -Ionen[75].

2.3 Darstellung

Die Phasen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ schmelzen inkongruent, was sich darin äußert, daß es kein Gleichgewicht zwischen der Verbindung $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ und einer Schmelze mit gleicher Zusammensetzung gibt[16]. Abbildung 2.12 zeigt exemplarisch für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ einen quasibinären „Schnitt“ zwischen dem primären Kristallisationsfeld HoB_2C_2 , $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und der Phase HoNi_4B , die als

logische Verlängerung auf diesem „Schnitt“ jenseits der Konzentration des Eutektikums liegt. Die Darstellung des Phasendiagramms für Ho-Ni-B-C folgt dem Vorschlag für Y-Ni-B-C[16] und wurde anhand von Differenzthermoanalyse (DTA) -Messungen erstellt. Der peritektische Punkt liegt bei einer Konzentration von etwa 10 % HoNi_4B in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und bei einer Temperatur von $T = 1527^\circ\text{C}$. Die peritektische Zusammensetzung wurde dadurch bestimmt, daß zu einer $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Pille solange HoNi_4B hinzu legiert wurde, bis in der danach erstarrten Pille keine Primärphase (HoB_2C_2) mehr zu finden war. In Abbildung 2.12 ist der bisher nicht besser quantifizierte Phasenkoexistenzbereich der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase, der sich unterhalb der peritektischen Temperatur ausbreitet, als weites Homogenitätsgebiet eingezeichnet. Da dieses Phasendiagramm nur einen qualitativen Verlauf der Phasengrenzen bieten soll, wurde auf eine genaue Quantifizierung der Phasengrenzen für eine feine Abstufung der Stöchiometrie verzichtet und nur die wesentlichen Temperaturen angegeben. Beim Abkühlen einer Schmelze mit der Zusammensetzung $\text{Ho} : \text{Ni} : \text{B} : \text{C} = 1 : 2 : 2 : 1$ kristallisiert primär die Verbindung HoB_2C_2 . Hierdurch verschiebt sich die Zusammensetzung der Schmelze in Richtung HoNi_4B . Erst wenn die Zusammensetzung der Schmelze jenseits des peritektischen Punktes verschoben liegt, kann die $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase kristallisieren. Kristallisiert aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Ho} : \text{Ni} : \text{B} : \text{C} = 1 : 2 : 2 : 1$

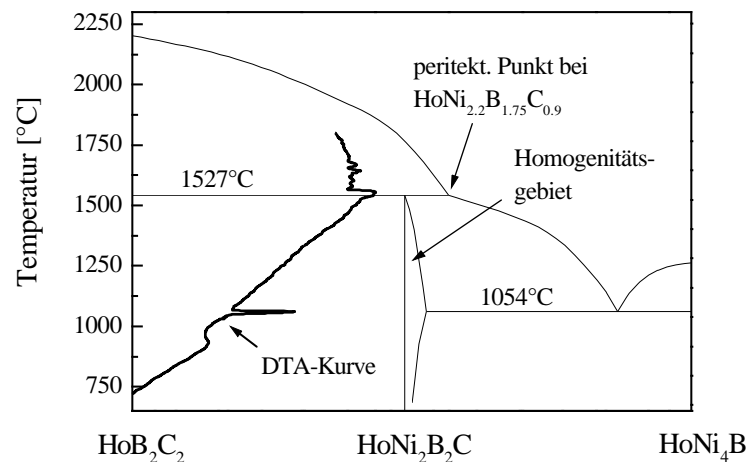


Abbildung 2.12: Qualitativer quasibinärer „Schnitt“ für das System Ho-Ni-B-C im für die Kristallisation relevanten Bereich. Die genaue Breite des Homogenitätsgebietes ist bis dato ungeklärt.

die properitektische Phase HoB_2C_2 aus, so verschiebt sich die Zusammensetzung der Schmelze in Richtung HoNi_4B . Ausgehend von dem Wissen über die Phasenbildung in diesem System kann die $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase mittels verschiedener Methoden und Verfahren hergestellt werden. Der Präparationsprozeß wird nach Maßgabe der Anforderung an das Material ausgewählt und optimiert. Es wird davon ausgegangen, daß sich die $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen alle entsprechend einem Phasendiagramm äquivalent dem gezeigten verhalten[16].

Die Abbildung 2.13 zeigt die $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase und die mit ihr koexistierenden Phasen als Bestandteil eines ternären Phasendiagramms. $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ liegt im Gleichgewicht mit der quaternären Verbindung HoNiBC , mit den ternären Phasen HoB_2C_2 , HoNiC_2 , $\text{Ho}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$ und HoNi_4B sowie den binären Phasen Ni_2B und Ni_3B . Hier wird verdeutlicht, daß die im quasibinären „Schnitt“ gewählte Phase HoNi_4B eine logische Gegenseite des primären Kristallisationsfeldes ist. Ni_2B und Ni_3B sind ebenso geeignete Phasen, um diesen quasibinären Schnitt

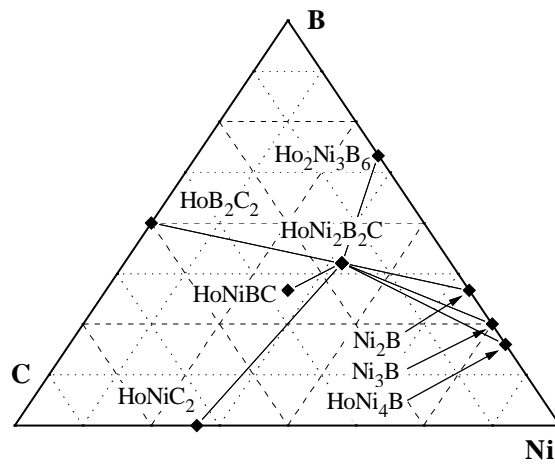


Abbildung 2.13: Ternäres Phasendiagramm für die bekannten mit $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ koexistierenden Phasen. Das quintärnäre Diagramm wurde zur besseren Übersicht auf die Ni-B-C-Ebene reduziert.

zu veranschaulichen. Die Phase Ni_2B hat sich für die Einkristallzüchtung aus Schmelzlösungen bestens bewährt[45,76].

Kapitel 3

Materialentwicklung und Probenpräparation

Die an das Material gestellten Anforderungen bestimmen die Probenpräparation. Daher werden die Materialien in Hinblick auf ihre Eigenschaften und nicht auf die Perfektion im Sinn ihrer Darstellung optimiert.

Material aus der Seltenerd-Übergangsmetall-Borcarbid-Familie wird aus einer arteigenen Schmelze hergestellt, was bedeutet, daß in der Schmelze nur Bestandteile enthalten sind, die den Kristall bilden.

3.1 Kristallisation

Allgemein kann die Erstarrung beziehungsweise die Kristallisation von Material als eine Störung eines Gleichgewichtszustandes aufgefaßt werden. In einem solchen Zustand ändert sich die Phasenzusammensetzung nicht, da die Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung beziehungsweise für das Abtrennen eines Bausteines aus dem Kristall gleich groß ist. Das Material kann eine feste Phase, flüssige Phase oder ein Phasengemisch zeigen. Kommt es zu einer Änderung einer Randbedingung, so wird sich der Zustand des Materials solange ändern, bis sich der Gleichgewichtszustand wieder eingestellt hat. Wird die Temperatur einer Schmelze abgesenkt, so wird diese erstarren, sobald sie ihre Solidustemperatur unterschritten hat. In diesem Fall erzwingt eine thermodynamische Überschreitung die Kristallisation, die sich als Phasenübergang erster Ordnung darstellt. Die Kristallisation muß an einen Nichtgleichgewichtsprozeß gekoppelt sein, in dem die Differenz der chemischen Potentiale beider Phasen die treibende Kraft darstellt. Je höher die Potentialdifferenz ist, desto schneller kommt es zur Kristallisation; in diesem Fall wird allerdings die Phasengrenze rauher. Die Potentialdifferenz $\Delta\mu$ für das Kristallwachstum aus der reinen Schmelze wird durch Formel 3.1 beschrieben.

$$\Delta\mu = \int_{T_{eq}}^T \Delta S(T') dT' \quad (3.1)$$

$$\cong L(1 - T/T_{eq}) \quad (3.2)$$

Hierin bedeuten T die Temperatur des Gemisches, T_{eq} die Temperatur des Gleichgewichts und ΔS die Entropie in dem Gemisch. Näherungsweise wird die Kristallisation für kleine Störungen

des Gleichgewichts mittels der latenten Wärme L der Kristallisation beschrieben. Unterschiedliche Randbedingungen und Anforderungen an das Material erfordern, daß die Überschreitung aufgrund von unterschiedlichen Präparationsprozessen herbeigeführt wird. Die Bildung von festen Phasen aus der Schmelze erfolgt hierbei stets während einer definierten Abkühlung mit bekannten Umgebungsbedingungen. In den folgenden Abschnitten werden die unterschiedlichen Anforderungen und Randbedingungen sowie das optimierte und an das System angepaßte Herstellungsverfahren dargelegt.

Alle Verbindungen wurden im Lichtbogenofen erschmolzen. Erst wenn die Probenqualität für die Klärung der physikalischen Fragestellung unzureichend war oder die Verbindung nicht phasenrein erhalten werden konnte, wurde das Herstellungsverfahren geändert. Zur Unterdrückung einer Phasenseparation oder zur Bildung metastabiler R -Pd-B-C-Verbindungen wurden die Schmelzen rascherstarrt. Von ausgewählten RNi_2B_2C -Verbindungen wurden Einkristalle gezüchtet, deren anisotrope Eigenschaften untersucht wurden.

3.2 Erstarrung im Lichtbogenofen

Die einfachste Methode, um die Phase RNi_2B_2C zu erhalten, ist das Schmelzen der Ausgangsmaterialien im Lichtbogenofen. Die Probe wird hierbei durch einen Lichtbogen aufgeschmolzen und die gesamte Schmelze durch Ausschalten des Lichtbogens abgekühlt. Ist die Probe klein, so kann davon ausgegangen werden, daß die gesamte Schmelze nahezu gleichzeitig erstarrt. In der erstarrten Probe werden daher im wesentlichen die RNi_2B_2C -Phase neben RB_2C_2 und einigen anderen Phasen entstehen; diese bilden ein nahezu homogen verteiltes Gefüge. Die Proben können durch eine nach dem Schmelzen durchgeführte Wärmebehandlung mit Temperaturen möglichst knapp unterhalb der peritektischen Temperatur homogenisiert werden. Durch die Wärmebehandlung reagieren die einzelnen Phasen miteinander und bilden Phasen, deren Zusammensetzung im Homogenitätsgebiet nahe der RNi_2B_2C -Phase liegt (s. Abb. 2.12).

Die Ausgangsmaterialien¹, die typischerweise als Pulver oder in Form von Spänen in einer Reinheit von 3N (0,999) oder höher vorliegen, wurden abgewogen und in einem Preßwerkzeug mit einem Innendurchmesser von $\varnothing = 8$ mm unter einem Druck von $p = 2 \cdot 10^9$ Pa zu Tabletten gepreßt. Die Tabletten wurden im Lichtbogenofen auf einer wassergekühlten Kupferplatte unter einer Atmosphäre von 600 mbar Argon geschmolzen. Zur besseren Homogenisierung wurden die Proben bis zu fünfmal geschmolzen und zwischen den einzelnen Schmelzvorgängen gewendet. Die Pillen wurden jeweils solange geschmolzen, bis auf ihrer Oberfläche kein Schleier mehr sichtbar war, wobei dieser anscheinend homogene Zustand noch mindestens 20 s gehalten wurde, bis der einzelne Schmelzvorgang beendet war. Die Proben wurden als für dies Verfahren optimal homogenisiert betrachtet, wenn durch weiteres Schmelzen kein Schleier auf der Oberfläche erkennbar war. Es hat sich gezeigt, daß das Schmelzen im Lichtbogenofen durch die starke lokale Überhitzung der Proben zu Verlusten einzelner Komponenten führt. Im wesentlichen dampft Bor mit bis zu 10 % gemessen an der Gesamtmasse des Elements in der Probe ab. Die Verluste von Kohlenstoff belaufen sich auf bis zu 2 %, wohingegen die Verluste von der Seltenerde und Nickel in den meisten Fällen als unwesentlich erkannt wurden. Nur bei R -Ni-B-C-Zusammensetzungen mit R -Elementen, die einen großen Dampfdruck aufweisen (z. B. $R = Yb, Sm$) wurde ein verstärktes Abdampfen des Seltenerd-Elements beobachtet. Um von diesen Verbindungen dennoch RNi_2B_2C -Verbindungen herstellen zu können, wurde das im Abschnitt 3.3 beschriebene

¹s. Anhang A

Verfahren nach Tammann-Stöber[77] angewendet. Die Verluste von Bor und Kohlenstoff wurden durch eine Erhöhung der Einwaage um die jeweiligen Massen kompensiert. Die Werte der Massenverluste wurden empirisch bestimmt, indem die Einwaage geändert wurde, bis mittels Röntgenbeugung keine Fremdphasen mehr nachgewiesen werden konnten. Chemische Analysen, die an erschmolzenen Verbindungen durchgeführt wurden, bestätigen die empirisch gefundenen Werte im Rahmen der Fehler dieser Analysen. Ein anderer und weitaus aufwendigerer Weg, die Verluste, die im wesentlichen auf Bor und Kohlenstoff zurückzuführen sind, zu kompensieren, ist die Methode der kontrollierten Einwaage. Hierbei wird zunächst das Seltenerd-Element und Nickel im Lichtbogenofen zusammenlegiert und danach der zu einer Tablette gepreßte Kohlenstoff einlegiert. In die durch Lichtbogenschmelzen homogenisierte R -Ni-C Probe wird nun solange zusätzlich Kohlenstoff einlegiert, bis die theoretisch bestimmte Masse erreicht ist. In einem analogen Verfahren wird Bor in die Probe einlegiert, bis die homogene Probe ihre endgültige Masse erreicht hat. Ein solches Verfahren ist möglich, da es sich gezeigt hat, daß aus den Legierungen nur unwesentlich Bestandteile abdampfen. Dagegen wurde ein Abdampfen der reinen Elemente, die hinzulegiert wurden, beobachtet. Auch die finale RNi_2B_2C -Verbindung zeigt nur zu vernachlässigende Massenverluste im Promillebereich, wenn die Probe im Lichtbogenofen erneut aufgeschmolzen wird.

3.2.1 Nachbehandlung

Um die Phasenreinheit und die Homogenität der Proben zu verbessern, wurden diese einem Glühvorgang unterzogen. Die im Lichtbogenofen erstarrten Proben wurden in Tantalfolie eingewickelt und in Quarzglasampullen in einer Atmosphäre von 200 mbar Argon eingeschmolzen, wobei die Ampulle vor dem Abschmelzen mehrfach evakuiert und mit Argon gespült wurde. Die Ampulle mit der darin enthaltenen Probe wurde in einem Rohrofen bei $T \simeq 1200^\circ\text{C}$ für zehn Tage geglüht. Die Tantalfolie diente dazu, einen Kontakt zwischen Quarzglas und Probe zu vermeiden und die Atmosphäre in der Ampulle zu gettern. Nach der Glühbehandlung wurden die Ampullen in einem Wasserbad abgeschreckt. Es hat sich gezeigt, daß die Quarzglasampullen dieser Belastung gerade noch standhalten, bei höheren Temperaturen jedoch stark zur Glasbildung neigen und undicht werden. Für Glühvorgänge bei höheren Temperaturen ist diese Methode deshalb nicht sinnvoll.

3.2.2 Phasenreinheit und Korngefüge

Die RNi_2B_2C - und $R_xR'_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen können mit sehr hoher Reinheit hergestellt werden. Nach Optimierung des Materialentwicklungsprozesses können in den Proben röntgenographisch keine Fremdphasen mehr nachgewiesen werden, deren Anteil über 3 % liegt. Eine genaue Untersuchung der Fremdphasen und eine Auswertung der Phasenanteile wird im Abschnitt 4.3.2 dargestellt. Eine mikroskopische Phasenanalyse wurde mittels energie- und wellenlängendispersiver Röntgenanalytik durchgeführt. Hierdurch konnten zum einen die durch Röntgendiffraktion detektierten Phasen nachgewiesen werden. Weiterhin werden Phasen nachgewiesen, die lediglich in sehr kleinen Volumina existieren. In Abbildung 3.1 ist ein Bild gezeigt, welches durch ein Gemisch aus Sekundär- und Rückstreuелеktronen erzeugt wurde. Dargestellt ist ein Schliff einer ungeglühten Schmelzperle einer $HoNi_2B_2C$ -Verbindung. Deutlich ist in diesem Bild die zuerst erstarrende HoB_2C_2 -Phase zu erkennen. Der wesentliche Teil der Matrix besteht aus $HoNi_2B_2C$, das jedoch von den Phasen $HoNiC_2$ und $HoNi_4B$ durchsetzt ist.

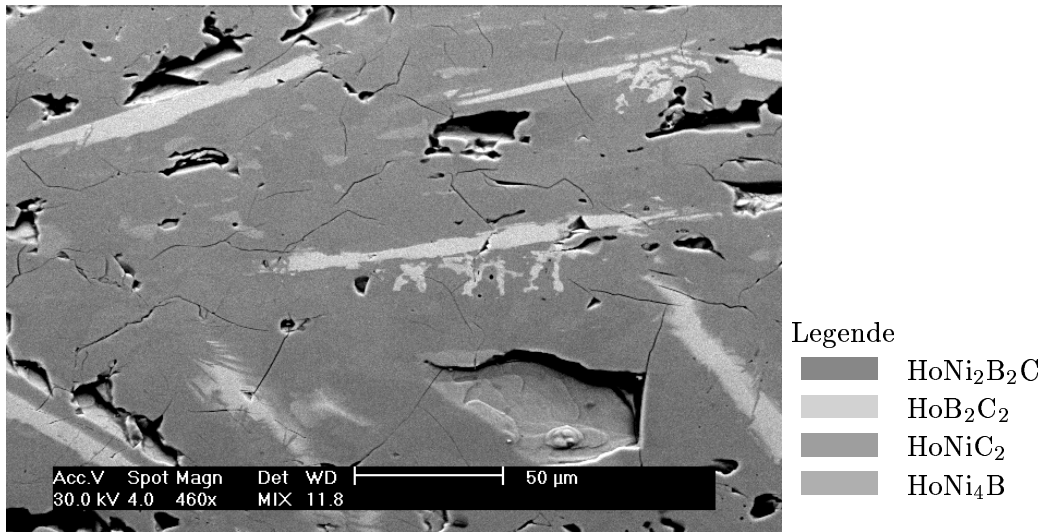


Abbildung 3.1: Gemischtes Bild aus Sekundär- und Rückstreuelektronen einer Lichtbogen-geschmolzenen Ho – Ni – B – C-Probe. Deutlich sind im Kontrast verschiedene Phasen zu erkennen, die in der Legende erklärt sind.

3.3 Erstarrung im abgeschlossenen System

Um polykristalline Proben von Systemen herstellen zu können, deren einzelne Komponenten stark unterschiedliche Dampfdrücke besitzen, müssen die Verluste der Bestandteile durch Abdampfen kontrolliert werden. Hierzu findet das Verfahren nach Tammann-Stöber[77] Anwendung. Beim Lichtbogenschmelzen von Yb-Ni-B-C-Verbindungen werden die Ausgangsmaterialien stark überhitzt, wodurch Ytterbium vermehrt abdampft. Sind die einzelnen Komponenten von $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in die Verbindung einlegiert, verringert sich die Abdampftrate stark. Um die Abdampftrate des Ytterbiums zu kontrollieren, wurden die Elemente Nickel, Bor und Kohlenstoff zu einer Tablette gepreßt und zusammen mit festem Ytterbium in eine Quarzampulle gelegt. Diese wurde mehrfach evakuiert und mit Argon gespült und schließlich unter einer Atmosphäre von 200 mbar Ar gasdicht abgeschlossen. Diese Ampulle wurde so in das Zentrum einer Hochfrequenzspule gehängt, daß die aufzuschmelzenden Elemente im Zentrum des Feldes zu liegen kamen. Aufgrund des kleinen Volumens ($\sim 11 \text{ cm}^3$) der Ampulle konnte die Abdampftrate stark reduziert werden. Weiterhin konnte durch die gemessen am Lichtbogenschmelzen relativ sanfte Methode des induktiven Heizens der Phasenbildungsprozeß bei tieferen Temperaturen und schneller durchgeführt werden. Da jedoch auch in dieser Anordnung vermehrt Ytterbium abdampft, wurden die Einwaagen der einzelnen Elemente soweit erhöht, bis sich die Phase mit der 1221-Zielzusammensetzung eingestellt hat. Durch Röntgendiffraktion wurde die Phasenzusammensetzung bestimmt und so die Einwaage optimiert. Schließlich haben sich Überschüsse von 20 % Ytterbium, 10 % Bor und 2 % Kohlenstoff, gemessen an der Gesamteinwaage des jeweiligen Elements, als optimal für die Bildung der $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase erwiesen. Da nach der Phasenbildung aus der Legierung im wesentlichen nichts mehr abdampft, kann die erstarrte $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung aus der Ampulle herausgenommen und entsprechend der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Prozedur nachbehandelt werden, um eine größere Phasenreinheit der Probe zu erhalten.

3.4 Rascherstarrung

Für die Phasenbildung aus der Schmelze sind zwei Faktoren entscheidend. Erstens die Abkühlgeschwindigkeit und zweitens die Diffusion der Teilchen in der Schmelze. Letztere ist dann entscheidend für die Phasenbildung, wenn die Schmelze keine Koexistenz mit einer festen Phase gleicher Zusammensetzung hat. Dann nämlich ist entscheidend, wie schnell sich die Stöchiometrie der Schmelze ändern kann, um zum einen andere Phasenzusammensetzungen zuzulassen und zum anderen die Zusammensetzung der Schmelze entsprechend nachzuregeln und anzupassen. Ob und wie stark dieser Prozeß entscheidende Auswirkungen hat, hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der die flüssige in die gewünschte feste Phase überführt wird. Bei einem Phasenübergang erster Ordnung bewegt sich die flüssig-fest-Phasengrenze mit der Erstarrungsgeschwindigkeit in Richtung des größten Temperaturgradienten. Damit entscheidet der weitere Kühlverlauf darüber, ob die Phase stabilisiert werden kann oder nicht. Die Bildung von Phasen, die nur durch Veränderung der Zusammensetzung der Schmelze entstehen, kann durch geeignete Wahl der Abkühlgeschwindigkeit bewußt unterdrückt oder bevorzugt werden.

Für die Realisierung erhöhter Erstarrungsgeschwindigkeiten wurde die Schmelz-Spinn-Technik verwendet. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.2 gegeben.

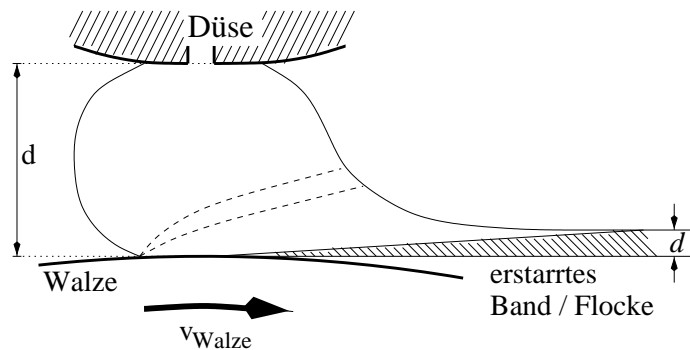


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Schmelz-Spinn Technik. d = Abstand der Düse von der Walze, v_{Walze} = Geschwindigkeit der Walze mit Angabe der Drehrichtung, d = Dicke des erstarrten Materials.

Hierbei wird eine im Lichtbogen zuvor erschmolzene Pille mit der gewünschten Zusammensetzung in eine Quarzdüse gelegt und so positioniert, daß sie sich in der Mitte einer Hochfrequenzspule befindet. Die Anordnung befindet sich in einer Kammer, deren Atmosphäre definiert einstellbar ist. Nach der Einstellung der für den Rascherstarrungsprozeß wesentlichen Parameter wird die Pille im Hochfrequenzfeld erhitzt und durch einen Überdruck in der Düse herausgepreßt. Durch Kontakt mit der wassergekühlten Kupferwalze erstarrt die Schmelze.

Durch die Schmelz-Spinn-Technik können Erstarrungsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von bis zu $10^6 \frac{K}{s}$ realisiert werden. Durch die Möglichkeit, die Erstarrungsgeschwindigkeit direkt mittels der Rotationsgeschwindigkeit der Walze zu steuern, eignet sich diese Technik auch für die Optimierung von Erstarrungsprozessen, deren zugrunde liegendes Phasendiagramm unbekannt ist. Eine Nachbehandlung der rascherstarrten Proben wird nicht vorgenommen, da durch Glühen der Proben die unterdrückte Phasenbildung erneut gefördert wird.

Die Schmelz-Spinn-Technik wurde im Rahmen dieser Arbeit dann eingesetzt, wenn es zur Phasenseparation der beteiligten Komponenten kommt. Zum einen bei den R -Pd-B-C-Verbindungen,

deren Kristallisationsverhalten bis dato ungeklärt bleibt und zum anderen bei Mischverbindungen, die durch die moderaten Abkühlgeschwindigkeiten, die beim Lichtbogenschmelzen erreicht werden, in zwei Komponenten unterschiedlicher Zusammensetzungen, jedoch gleicher Gittersymmetrie zerfallen. Beide Sachverhalte werden im Folgenden näher erläutert.

3.4.1 Erstarrung in Phasen gleicher Kristallstruktur

Dieses Unterkapitel bezieht sich auf $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischsysteme, deren reine $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen durch moderate Abkühlgeschwindigkeiten kristallisiert werden können. Aufgrund von stark unterschiedlichen peritektischen Übergangstemperaturen und Radien der R^{3+} -Ionen der reinen Systeme und einer stark verminderten Diffusion in der Schmelze wurde zum Beispiel im Fall von $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ eine Mischungslücke im Bereich von $0,4 < x < 0,7$ gefunden. Hierbei ist die peritektische Temperatur von $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mit $T_P \simeq 1330^\circ\text{C}$ wesentlich kleiner als die von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_P = 1526^\circ\text{C}$), beziehungsweise der Ionenradius von La^{3+} mit $r^{\text{La}} = 0,1071 \text{ nm}$ wesentlich größer als der von Ho^{3+} mit $r^{\text{Ho}} = 0,0894 \text{ nm}$. Wird ein thermodynamisches Gleichgewicht angenommen, so wird für einen Abkühlprozeß erwartet, daß $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ zwischen den beiden peritektischen Temperaturen separat erstarrt, ohne daß $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in den festen Zustand übergeht. Erst bei genügend tiefen Temperaturen $T < T_P(\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C})$ wird die restliche flüssige Phase erstarren. Des weiteren ist von binären Legierungen bekannt, daß diese eine Mischungslücke aufweisen, wenn die Ionenradien der einzelnen Komponenten sich um mehr als 10 – 15 % voneinander unterscheiden[78]. Bei moderaten Erstarrungsgeschwindigkeiten, wie sie durch Lichtbogenschmelzen erzeugt werden, können schon Phasengemische, deren Zusammensetzung nahe derjenigen der reinen Phasen liegt, erstarren, was auf eine reduzierte Diffusion der Komponenten in der Schmelze zurückzuführen ist. Erst durch eine hinreichend große Erstarrungsgeschwindigkeit kann eine Mischungslücke verhindert werden. Der Phasenanteil der tetragonalen 1221-Phase liegt bei Verwendung dieser Präparationsmethode typischerweise in der Größenordnung von $> 90 \%$.

3.4.2 Erstarrung in Phasen unterschiedlicher Kristallstruktur

Eine gesonderte Diskussion bedarf das $R\text{-Pd-B-C}$ -System, dessen Kristallisationsverhalten ungeklärt ist. Zwischen einer Schmelze der Zusammensetzung $R:1 - \text{Pd}:2 - \text{B}:2 - \text{C}:1$ und einer festen Phase gleicher Zusammensetzung besteht keine Phasenkoexistenz. Eine solche feste 1221-Phase herzustellen, ist bisher nur durch Rascherstarrung[79] beziehungsweise dadurch gelungen, daß die Ausgangszusammensetzung von im Lichtbogenofen erschmolzenen Proben nicht der Stöchiometrie 1221 entsprach. Hierbei wurden, um die 1221-Phase in einem Phasengemisch zu erzeugen, Zusammensetzungen im Bereich von $1:5:3:x$ ($x = 0,1 \dots 1$)[80] aufgeschmolzen. Es wird von zwei unterschiedlichen Strukturen berichtet[79,80], die abhängig vom Herstellungsprozeß entstehen und beide der $R:\text{Pd}:\text{B}:\text{C} = 1:2:2:1$ Zusammensetzung zugeordnet werden.

Die für die Rascherstarrung erforderlichen Schmelzperlen wurden im Lichtbogenofen erschmolzen. Durch geeignete Wahl der Prozeßparameter der Schmelz-Spinn-Technik kann durch das Einfrieren der Stöchiometrie der Schmelze eine kubisch-flächenzentrierte Phase hergestellt werden. Da die Struktur bis dato ungeklärt ist, kann der Anteil der Phase nur schwer abgeschätzt werden. Unter Zugrundelegung der Annahme, daß nur die kubisch-flächenzentriert indizierbaren Reflexe zu der Struktur gehören und die restliche Streuintensität auf Fremdphasen basiert, kann der Phasenanteil der kubischen Phase auf $\sim 80 \%$ abgeschätzt werden.

3.4.3 Einfluß der Erstarrungsgeschwindigkeit auf die Bildung von *R*-Pd-B-C

Durch Rascherstarrung wird der Zustand der Schmelze durch hinreichend große Erstarrungsgeschwindigkeiten eingefroren. Ist die Geschwindigkeit sehr groß, kann amorphes Material erhalten werden; dennoch sollte eine große Erstarrungsgeschwindigkeit für die Bildung von Phasen, deren Stöchiometrie derjenigen der Schmelze entspricht, für den Phasenbildungsprozeß möglich sein. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß zur Bildung von *R*-Pd-B-C-Verbindungen mit kubisch flächenzentrierter Symmetrie der Röntgenreflexe diese einfache Vorstellung nicht richtig ist. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, daß die *R*-Pd-B-C-Verbindungen ein wesentlich komplizierteres Phasendiagramm aufweisen als die *R*-Ni-B-C -Verbindungen.

Um den Erstarrungsprozeß zu optimieren, wurde die Korrelation zwischen Phasenzusammensetzung und Erstarrungsgeschwindigkeit untersucht. Die Erstarrungsgeschwindigkeit v_{Er} kann als eine Funktion der Geschwindigkeit der Walzenoberfläche v_{Walze} , des Mündungsdurchmessers der Quarzdüse ϕ , des Abstands zwischen Düse und Walze d , des Kammerdrucks p und des zum Auspressen der Schmelze nötigen Überdrucks Δp angegeben werden ($v_{Er} = v_{Er}(v_{Walze}, \phi, d, \Delta p, p)$).

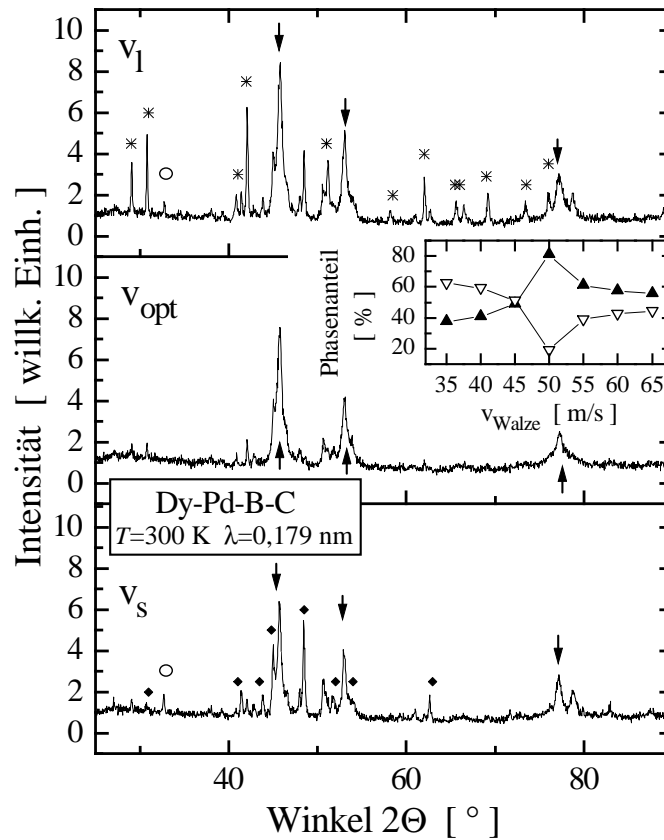


Abbildung 3.3: Exemplarisch sind Ausschnitte von Röntgendiffraktogrammen von Dy-Pd-B-C-Verbindungen für eine zu langsame (oberes Bild) und zu schnelle (unteres Bild) sowie für die optimierte (mittleres Bild) Geschwindigkeit der Walzenoberfläche gezeigt. Die Dy-Pd-B-C-Phase ist mit Pfeilen und die Fremdphasen mit den größten Phasenanteilen sind mit folgenden Symbolen markiert: DyB_2C_2 (*), C (o) und $\text{DyPd}_5\text{B}_3\text{C}$ (◆). Im Teilbild ist der Phasenanteil der Dy – Pd – B – C-Phase mit kubisch flächenzentrierter Symmetrie (▲) und der Phasenanteil der Fremdphasen (▽) in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Walzenoberfläche dargestellt.

Die Optimierung der Phasenzusammensetzung von rascherstarrten Proben wurde in erster Linie auf Basis von Röntgenbeugungsuntersuchungen vorgenommen. In Abbildung 3.3 sind exemplarisch drei Röntgendiffraktogramme von unterschiedlich schnell erstarrten Dy-Pd-B-C-Verbindungen dargestellt. Als einflußnehmende Größe auf die Erstarrungsgeschwindigkeit ist hier die Geschwindigkeit der Walzenoberfläche dargestellt, da diese direkt proportional in die Erstarrungsgeschwindigkeit eingeht. Im oberen Teilbild (langsame Erstarrungsgeschwindigkeit) zeigt das Röntgendiffraktogramm eine Phasenseparation, die auf eine nicht optimal gewählte Erstarrungsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Genauso wird im unteren Teilbild im Röntgendiffraktogramm eine Phasenseparation erkannt, die auf eine zu große Erstarrungsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Lediglich durch eine optimal gewählte Geschwindigkeit der Walzenoberfläche kann in Verbindung mit den restlichen die Erstarrungsgeschwindigkeit beeinflussenden und ebenfalls optimierten Parametern eine R-Pd-B-C-Verbindung mit einem hohen Phasenanteil erzeugt werden, der sich kubisch-flächenzentriert indizieren läßt.

Im Teilbild der Abbildung 3.3 ist der Phasenanteil der kubisch flächenzentrierten Dy–Pd–B–C-Phase in Abhängigkeit von der gesamten Variationsbreite der Geschwindigkeit der Walzenoberfläche gezeigt (\blacktriangle). In Tabelle 3.1 sind die Variationsbereiche aller bestimmenden Parameter und ihre optimalen Werte angegeben.

Parameter	Variationsbereich	Schrittweite	optimaler Wert
$v_{roll} \frac{m}{s}$	25 ... 65	5	50
\varnothing mm	0.6 ... 1.4	0.1	1,0
d mm	0.8 ... 1.5	0.1	1,0
p mbar	100 ... 500	100	200
Δp mbar	200 ... 500	100	400

Tabelle 3.1: Zusammenstellung des Parameterfeldes und der daraus resultierenden optimalen Werte bei der Rascherstarrung von R-Pd-B-C-Verbindungen.

3.4.4 Kristallitgröße

Aufgrund der höheren Erstarrungsgeschwindigkeit bei der Rascherstarrung entstehen wesentlich kleinere Kristallite im Vergleich zu langsam erstarrten Verbindungen. In Abbildung 3.4 ist ein Vergleich von Röntgenreflexen von rascherstarrten und im Lichtbogen erschmolzenen Proben gezeigt. Die Breite der Reflexe ist invers mit der Größe der Kristallite korreliert. Die Kristallitgröße der gemessenen Proben kann nach Gleichung 3.3 unter der Voraussetzung abgeschätzt werden, daß die Reflexverbreiterung probenbedingt ist[81]. Die Auflösung des Gerätes liefert dann einen konstanten Beitrag zur Halbwertsbreite von etwa $FWHM = 0,2^\circ$, der vernachlässigt wird.

$$\sigma(2\Theta) = \frac{k\lambda}{d \cos \Theta}, \quad (3.3)$$

Hierin bedeuten $\sigma(2\Theta)$ die Halbwertsbreite des Reflexes beim Streuwinkel 2Θ (in Radiant), λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, k der Formfaktor, der in guter Näherung gleich 1 angenommen werden kann und d die Kristallitgröße. Es wurde beim Mahlen der Proben darauf geachtet, daß sie nicht fein zermahlen werden, sondern die Partikel in einer Größenordnung von $\approx 10 \dots 90 \mu m$ bestehen bleiben. Für die rascherstarrte $HoNi_2B_2C$ -Probe wird eine

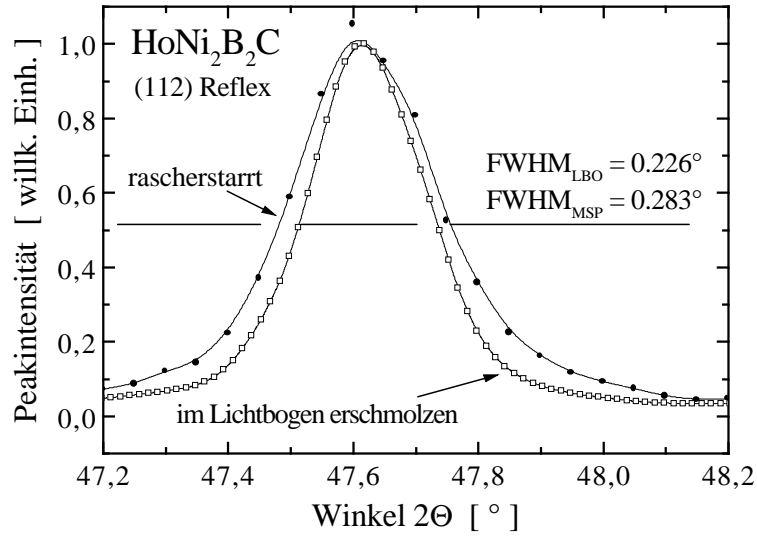


Abbildung 3.4: Vergleich des 112-Reflexes von im Lichtbogen erschmolzenen (LBO) und rascherstarten (MSP) $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen, der eine Verbreiterung der Halbwertsbreite (FWHM, volle Breite bei halber Höhe) für die rascherstartete Verbindung erkennen läßt.

Kristallitgröße von $d \approx 140$ nm ermittelt und für die im Lichtbogen erschmolzene: $d \approx 185$ nm. Für rascherstartete $R\text{-Pd-B-C}$ -Verbindungen wurde eine wesentlich kleinere Kristallitgröße von $d \approx 40$ nm ermittelt.

3.5 Einkristallzucht

Ausgehend von Massivmaterial, das in Hinsicht auf Homogenität und Zusammensetzung optimiert wurde, werden die $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalle nach zwei Verfahren hergestellt, die im Folgenden vorgestellt werden. Für inkongruent schmelzende Systeme, wie die $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Familie, ist eine Einkristallzucht, bei der die Kristallisation durch eine einfache thermodynamische Überschreitung herbeigeführt wird, direkt aus der Schmelze nicht möglich. Um dennoch die thermodynamische Überschreitung als treibende Kraft der Kristallisation nutzen zu können, muß die Zusammensetzung der Schmelze geändert werden. Dies kann zum Beispiel dadurch geschehen, daß das Zielmaterial zusammen mit einer Verbindung, deren Zusammensetzung jenseits der peritektischen Zusammensetzung liegt, aufgeschmolzen wird. Dieses Verfahren wird als Kristallzüchtung aus Schmelzlösungen bezeichnet und wird im Folgenden dargelegt.

Die Einkristallzüchtung aus Schmelzlösungen, die oft auch als Flux-Züchtung bezeichnet wird, nutzt die Möglichkeit, daß das Zielmaterial in Lösung gehen kann. An das Lösungsmittel werden eine Reihe von Anforderungen gestellt. Es muß ein hohes Lösungsvermögen für die kristallisierenden Komponenten haben, darf aber auf der anderen Seite keinen kleinen Temperaturkoeffizient der Löslichkeit haben. Der Schmelzpunkt muß niedrig gegenüber dem der kristallisierenden Komponente sein. Ein hoher Siedepunkt und eine geringe Benetzung des Tiegels sind vorteilhaft. Das Grundprinzip für die Flux-Züchtung besteht darin, daß das Zielmaterial und das Flußmittel zusammen über den Schmelzpunkt des Flußmittels, jedoch nicht über den des Zielmaterials aufgeheizt werden. Nach der Einstellung des Gleichgewichts wird das System langsam abgekühlt, wobei sich die Kristalle bilden. Für die Einkristallzüchtung aus Schmelzlösungen werden die

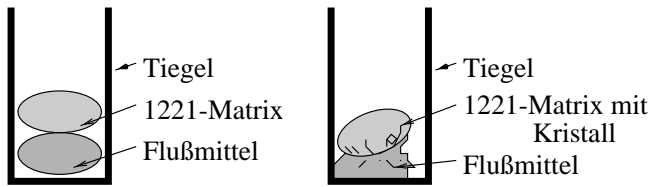


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Kristallzüchtung aus der Schmelzlösung (Flux): links vor und rechts nach der Wärmebehandlung

Ausgangsmaterialien im Lichtbogenofen erschmolzen. Für die RNi_2B_2C -Verbindungen wird ein arteigenes Lösungsmittel verwendet, was den Vorteil hat, daß keine zusätzlichen chemischen Verunreinigungen zu erwarten sind. Als arteigene Lösungsmittel kommen die Verbindungen Ni_2B , Ni_3B und $HoNi_4B$ in Betracht. Es

hat sich gezeigt, daß je höher der Nickel-Anteil im Lösungsmittel ist, desto kleinere Kristalle wachsen. Hinzu kommt, daß sich bei Nickel-reichen Lösungsmitteln der Trend abzeichnet, daß keine größeren Kristallite an der Oberfläche wachsen. Dies liegt nicht zuletzt darin begründet, daß die Nickel-armen Lösungsmittel einen geringeren Schmelzpunkt haben und daß die Beweglichkeit in der Schmelze, die das Kristallwachstum entscheidend beeinflusst, infolgedessen erhöht ist. Dies alles führt dazu, daß für dieses Züchtungsverfahren das Lösungsmittel Ni_2B verwendet wurde.

Die RNi_2B_2C -Pille wird in einem Graphittiegel auf die Ni_2B -Pille gelegt. Diese Anordnung wird dann in einem Rohrofen unter fließender Argon-Atmosphäre temperiert. Zunächst wird das Regime mit einer Heizrate von $300 \frac{K}{h}$ auf etwa $1550^\circ C$ geheizt. Diese Temperatur ist so zu wählen, daß sie knapp unterhalb der peritektischen Temperatur der RNi_2B_2C -Phase liegt. Das Lösungsmittel Ni_2B ist bei diesen Temperaturen flüssig und löst die RNi_2B_2C -Phase langsam auf. Nach fünf Stunden, in denen sich das System thermodynamisch stabilisiert und der flüssige Bereich zunehmend vergrößert wird, beginnt der eigentliche Kristallzuchtprozeß. Mit einer Abkühlrate von zunächst $-5 \frac{K}{h}$ wird das System auf etwa $1200^\circ C$ abgekühlt. An den im System kältesten Stellen fallen die Kristalle aus. Aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit der Metalle wachsen die Kristalle vermehrt an der Oberfläche und wegen des chemischen Konzentrationsgefälles an der RNi_2B_2C -reichen Seite. Da das Lösungsmittel während des gesamten Wachstumsprozesses flüssig ist, wird das Kristallwachstum in das Lösungsmittel hinein nicht behindert und es werden nach Beendigung der Züchtung viele Kristalle beobachtet, die in das Lösungsmittel hinein gewachsen sind. Knapp oberhalb der eutektischen Temperatur dieser Systeme ist der Kristallisationsprozeß beendet und das System wird mit $-300 \frac{K}{h}$ auf Zimmertemperatur abgekühlt. Mit diesem Verfahren wurden Einkristalle von einer Größe bis zu $2 \text{ mm} \cdot 3 \text{ mm} \cdot 0,1 \text{ mm}$ ($a \cdot a \cdot c$) gezüchtet. In Tabelle 3.2 sind die im Rahmen dieser Arbeit aus Schmelzlösung gezüchteten RNi_2B_2C und $R_xR'_{1-x}Ni_2B_2C$ Einkristalle angeführt.

System	Maße [mm · mm · mm]	System	Maße [mm · mm · mm]
$HoNi_2B_2C$	$\sim 2 \cdot 3 \cdot 0,1$	$LuNi_2B_2C$	$\sim 1 \cdot 1 \cdot 0,1$
$DyNi_2B_2C$	$\sim 2 \cdot 1,5 \cdot 0,1$	$LaNi_2B_2C$	$\sim 1 \cdot 1,5 \cdot 0,1$
$PrNi_2B_2C$	$\sim 1 \cdot 1,5 \cdot 0,1$		
$Dy_xLa_{1-x}Ni_2B_2C$ ($x = 1; 0,99; 0,98; 0,97$)			$\sim 1 \cdot 1 \cdot 0,1$

Tabelle 3.2: Durch Züchtung aus Schmelzlösung hergestellte Einkristalle.

Eine andere Möglichkeit, Einkristalle aus einem peritektisch schmelzenden System zu züchten, ist das sogenannte Zonenschmelzen. Hierbei wird durch partielles Aufschmelzen des Zielmaterials eine flüssige Zone erzeugt, deren Zusammensetzung über den gesamten Zeitraum der Züchtung das gleiche Volumen einnehmen und frei von Schwankungen sein soll. Die Zusammensetzung der flüssigen Zone entspricht der peritektischen Zusammensetzung, wohingegen die Zusammensetzung des erstarrten Materials und die des Nährmaterials der 1221-Zusammensetzung entspricht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalle durch Zonenschmelzen zu züchten. Dieses Material weist eine große Wärmeleitfähigkeit auf, so daß es allein durch induktive Heizung, die im wesentlichen im Zentrum der Zone einkoppelt, nicht möglich ist, eine konkave Zonenform zu realisieren. Im rechten Teil von Abbildung 3.6 ist ein Längsschliff der zuletzt erstarrten Schmelzzone gezeigt. Um die Phasengrenze deutlich sichtbar zu machen, wurde diese mit einer weißen Linie gekennzeichnet. Rechts von der Phasengrenze ist unaufgeschmolzenes polykristallines Material erkennbar; links sind mehrere gewachsene Kristallite zu erkennen, wobei sich aufgrund der Form der Phasengrenze kein Kristallit durchsetzen konnte. Im linken Teilbild ist ein Querschliff der letzten Zone dargestellt. Durch den kleinen Randwinkel zwischen Staboberfläche und Phasengrenze (gemessen über die Schmelzzone) kommt es am Stabrand zu vermehrtem Kornwachstum, welches sich in einem polykristallinen Saum äußert. Auch im Stabinnern kommt es aufgrund der Form der Phasengrenze zu keiner Kornauslese.

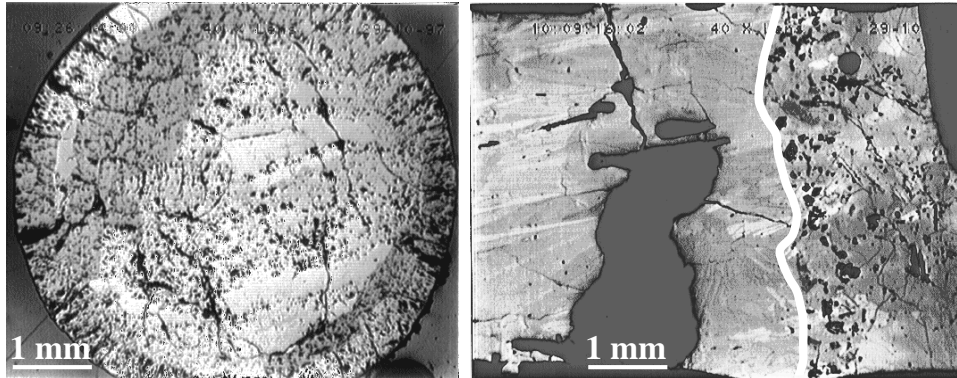


Abbildung 3.6: Querschliff (links; $\varnothing \simeq 5$ mm) und Längsschliff (rechts; Stab liegend; Bildhöhe $\simeq 5$ mm) durch die zuletzt erstarrte Zone (Ho-Ni-B-C mit nomineller 1221-Zusammensetzung).

Mit der zur Verfügung stehenden Technik war es nicht möglich, durch Hochfrequenz-Zonenschmelzen ausgedehnte $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalle zu züchten. Eine zusätzliche Heizung, die auf die Oberfläche der Zone wirkt, kann hier Abhilfe schaffen.

3.6 Hergestellte Verbindungen

Um $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ - Mischreihen systematisch zu untersuchen, war es unerlässlich, eine Vielzahl von $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen herzustellen. Nur durch die Gegenüberstellung von verschiedenen Mischreihen, in denen ein R -Element gleich ist, können die unterschiedlichen paarbrechenden Einflüsse voneinander getrennt werden. In Tabelle 3.3 sind einige der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten polykristallinen $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen aufgelistet und jeweils eine Besonderheit der jeweiligen Verbindung erwähnt.

System	Besonderheiten
$\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	lineare Skalierung von $T_c(x)$ und $T_N(x)$
$\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	Plateau von $T_c(x)$ für $x \geq 0,7$
$\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	Unterdrückung der Supraleitung durch unmagnetische Verunreinigungen im antiferromagnetischen Zustand
$\text{Ho}_x\text{Sc}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	Absenkung von $T_c(x)$ mit abnehmendem x nahe $x = 0$; nur im Bereich $x \geq 0,8$ phasenrein herstellbar
$\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	Plateau von $T_c(x)$ ($x < 0,7$) und T_N skaliert linear
$\text{Y}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	Absenkung von $T_c(x)$ durch lokale Gitterverzerrungen
$\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	lineare Skalierung von $T_c(x)$ und $T_N(x)$
$\text{Dy}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	Zusammenbruch der Supraleitung für $0,75 \leq x \leq 0,85$
$\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	1 % La zerstört Supraleitung vollständig
$\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	Absenkung von $T_c(x)$ durch lokale Gitterverzerrungen
$\text{Pr}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	Absenkung von $T_c(x)$ durch lokale Gitterverzerrungen
$\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	Absenkung von $T_c(x)$ durch lokale Gitterverzerrungen
$\text{Tb}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	Mischungslücke im Bereich $0,4 < x < 0,6$
$\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	starke Unterdrückung von $T_c(x)$
$\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	Unterdrückung von $T_c(x)$ durch magn. Anisotropien
$\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	lineare Skalierung von $T_c(x)$ und $T_N(x)$
$\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	starke Unterdrückung von $T_c(x)$ durch magn. Verunreinigung
$\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	starke Unterdrückung von $T_c(x)$ durch magn. Verunreinigung
$\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	stärkste Unterdrückung von $T_c(x)$ Übergang: Supraleiter ($x = 0$) - Schweres Fermionensystem
$\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	$T_c(x)$ bestimmt durch Unordnung
$\text{Y}_x\text{Sc}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	$T_c(x)$ bestimmt durch Unordnung
$\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	nicht phasenrein herstellbar
$\text{Y}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	Mischungslücke im Bereich $0,4 < x < 0,65$
$\text{Lu}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	Mischungslücke im Bereich $0,2 < x < 0,8$

Tabelle 3.3: Hergestellte $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen und einige Besonderheiten der Serie in Abhängigkeit von der Konzentration x .

Ausgewählte $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wurden einkristallin aus Schmelzlösungen gezüchtet. Die Einkristalle wurden bereits in Tabelle 3.2 genannt (s.S. 32). Neben den Seltenerd-Nickel-Borkarbiden wurden $R\text{-Pd-B-C}$ -Verbindungen mit allen zugänglichen R -Elementen ($R = \text{Sc, Y, La}$ oder Seltenerd) durch Rascherstarrung hergestellt.

Kapitel 4

Strukturelle Eigenschaften der Borkarbide

4.1 Morphologie von RNi_2B_2C

Durch optische Polarisationsmikroskopie an Schliften von Proben intermetallischer RNi_2B_2C -Verbindungen kann ein Eindruck über den quantitativen Phasenanteil sowie über das Gefüge erhalten werden. Außerdem werden durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen die Gefügeeigenschaften wiedergegeben. Löcher und Risse, die auf die Porosität der polykristallinen Proben hindeuten, sind als schwarze Bereiche zu erkennen. In Abbildung 4.1 ist ein rasterelektronenmikroskopisches Bild einer im Lichtbogen erschmolzenen $HoNi_2B_2C$ -Probe gezeigt.

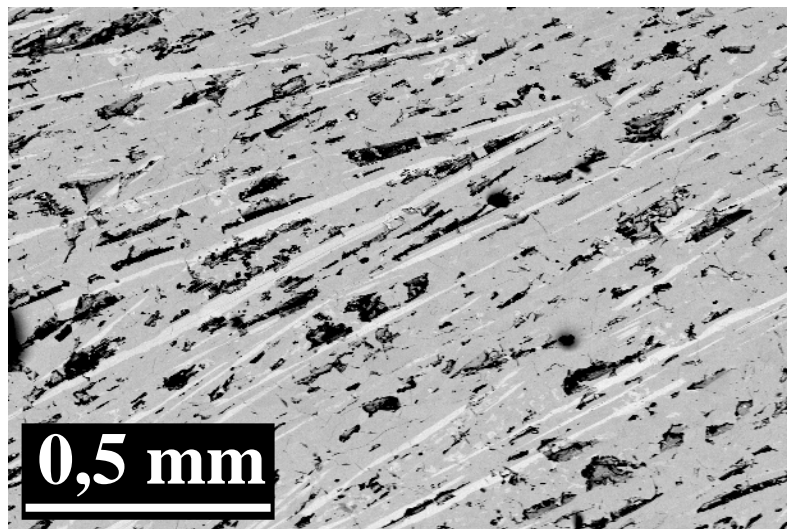


Abbildung 4.1: Gefüge einer im Lichtbogen erschmolzenen $HoNi_2B_2C$ -Probe (Rasterelektronenmikroskopisches Bild).

In Abbildung 4.1 sind helle Bereiche zu erkennen, die sich linear ausbreiten. Aus dem linearen Verlauf dieser Bereiche kann gefolgert werden, daß die zugehörigen Phasen als erste erstarrt sind, da sie ungestört in die noch flüssige Matrix hinein wachsen konnten. Diese Bereiche sind nahezu

gleich orientiert, was auf den gerichteten Temperaturgradienten beim Abkühlen im Lichtbogenofen zurückzuführen ist. Die Matrix, die im wesentlichen aus $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ besteht, ist von kleinen Bereichen durchsetzt, die die zuletzt erstarrten Phasen enthalten und sich daher nicht weiter ausbreiten konnten.

4.2 Mikroanalyse mittels energiedispersiver Röntgenanalytik

Zur Untersuchung der in einer Probe befindlichen Phasen wurden energie- und wellenlängen-dispersive Röntgenanalysen durchgeführt. Im Rasterelektronenmikroskop wird zunächst durch Sekundär- oder Rückstreuelektronen, beziehungsweise einer Kombination aus beiden, ein kontrastreiches Bild erzeugt. Die sich durch unterschiedliche Helligkeit abgrenzenden Phasen werden mittels der Röntgenanalytik charakterisiert. In Abbildung 4.2 ist ein solches Bild, welches an einer $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung aufgenommen wurde, dargestellt. Anhand der rechtsstehenden Legende können die im Bild dargestellten Graustufen den detektierten Phasen zugeordnet werden.

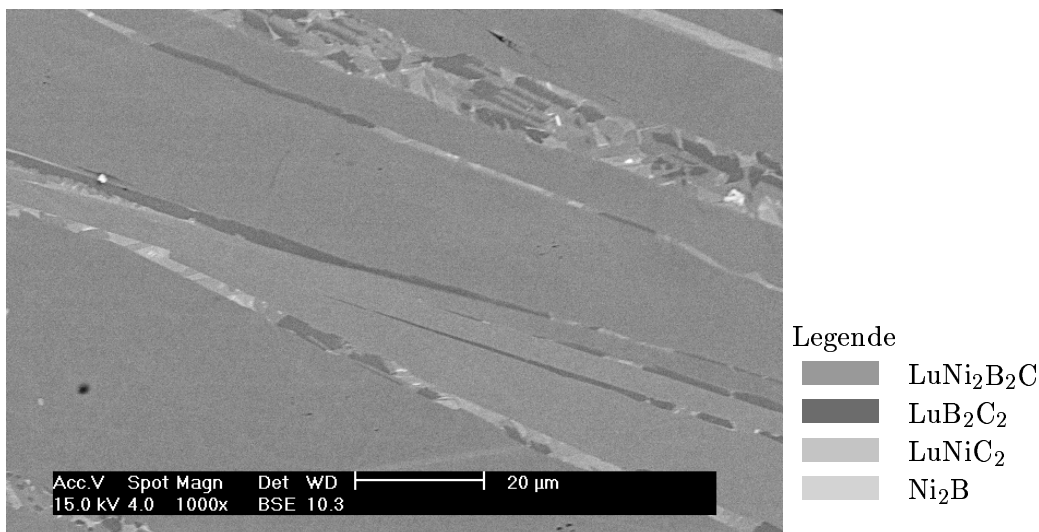


Abbildung 4.2: Rückstreuelektronenmikroskopisches Bild einer im Lichtbogen erschmolzenen und geglühten Lu-Ni-B-C-Probe. Deutlich sind im Kontrast verschiedene Phasen zu erkennen, die in der Legende erklärt sind.

Zuerst ist die Phase LuB_2C_2 erstarrt, die sich schnell in einem kleinen Bereich ausbildet. Dieser Bereich verarmt an dieser Zusammensetzung und in unmittelbarer Nähe erstarrt die $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase, bis die Zusammensetzung der Schmelze die Bildung dieser Phase nicht mehr zulässt und die restliche Schmelze in einem Gemisch aus unterschiedlichen Phasen erstarrt.

Bei der quantitativen Analyse wurde in einem Bereich gleicher Helligkeit mehrfach gemessen, um den Fehler zu reduzieren. Energiedispersive Röntgenanalysen wurden ohne Standard und wellenlängendispersive Analysen wurden mit Elementenstandards für R und Ni sowie Eichkristallen für B und C durchgeführt. Aus den so gewonnenen Elementenkonzentrationen wird auf die Phase rückgeschlossen. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Fremdphasenanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie.

4.3 Röntgenbeugung

Das physikalische Prinzip aller Beugungsmethoden, sei es mit Licht, Röntgen-, Synchrotron- oder Neutronenstrahlung ist dasselbe. Die elementaren Unterschiede, die zur Entstehung der unterschiedlichen Beugungsbilder führen, sind der Strukturfaktor und die Streuamplitude. Durch unterschiedliche Wellenlängen beziehungsweise Einfallsennergien und Arten der Strahlungen können die Strukturen von Festkörpern mit unterschiedlicher Auflösung und Sensitivität untersucht werden. In der vorliegenden Arbeit wurden zur Charakterisierung der Materialien Röntgen- und Neutronenstrahlung (Kapitel 8) verwendet. Im Anhang B sind die Zusammenhänge der Streufaktoren dieser Beugungsmethoden zusammengestellt.

Die im Folgenden vorgestellten Röntgenbeugungsexperimente wurden an Pulverproben durchgeführt. Um Textureffekte zu vermeiden, muß eine zufallsverteilte Orientierung der Kristallite gewährleistet werden. Die Proben werden in einem Achatmörser zu Pulver mit einer Korngröße zwischen $5\mu\text{m}$ und $60\mu\text{m}$ zermahlen und auf eine auf einen Glaträger aufgetragene Siliconfett-schicht aufgestreut. Hierdurch bleiben die Kristallite in allen Orientierungen statistisch verteilt liegen. Die Proben werden unter Verwendung von Kobalt- K_α -Strahlung in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen, in der die Bragg-Reflexe unter doppeltem Beugungswinkel 2θ beobachtet werden können. Die an den Netzebenen gebeugten Strahlen ergeben einen Kegelmantel, dessen Öffnungswinkel dem Abstand der betreffenden Netzebenen entspricht. Hierdurch ist eine Rekonstruktion der Kristallstruktur möglich.

4.3.1 Verfeinerung des Kristallstrukturmodells

Sämtliche Proben wurden zunächst mittels Röntgenbeugung untersucht, um die Phasenreinheit zu prüfen und um das Strukturmodell zu verfeinern. Durch die Optimierung der Präparationstechnik gelang es, $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen einphasig herzustellen. Etwas problematischer hingegen gestaltet sich die Herstellung von Verbindungen, bei denen das R -Element partiell durch ein anderes ersetzt wird. Zum einen haben die einzelnen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen unterschiedliche peritektische Phasenbildungstemperaturen, was sich in einer Abweichung der Stöchiometrie (bezogen auf die beiden R -Elemente) zwischen Einwaage und tatsächlich kristallisierter Phase zeigt, und zum anderen müssen die Bedingungen für eine Mischbarkeit erfüllt sein. Hierzu gehört neben der Kristallisation in derselben Struktur auch, daß die Ionenradien der beiden R -Elemente in der gleichen Größenordnung liegen[78]. Eine an das Lichtbogenschmelzen angeschlossene Glühung kann zwar bewirken, daß sich Stöchiometrieschwankungen ausgleichen, jedoch vermag es ein solcher Prozeß nicht Entmischungen entgegenzuwirken.

In Abbildung 4.3 ist ein angepaßtes Röntgendiffraktogramm einer $\text{Ho}_{0,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung gezeigt. Die Phasenreinheit beträgt 97 %, wobei als einzige Fremdphase Ni_2B erkannt werden konnte. Die Reflexe haben jedoch so geringe Intensitäten, daß sie in der Abbildung nicht weiter markiert sind ($2\theta = 51^\circ$ und 54°). Die im unteren Teil angegebenen Reflexlagen weisen auf die Phasenreinheit der Verbindung insofern hin, als daß an anderen Winkeln keine wesentliche Intensität auftritt. Aufgrund dieser Rietveld-Verfeinerungen kann der Gang der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Konzentration näher untersucht werden. In Kapitel 2 wurde schon ein nahezu linearer Verlauf der Gitterparameter mit den Ionenradien der R^{3+} -Ionen der reinen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen gezeigt (s. Abb. 2.2, S. 6). Aufgrund dieser Skalierung ist ein linearer Verlauf der Gitterparameter in Abhängigkeit von einem mittleren R^{3+} -Ionenradius, der sich aus einer einfachen Interpolation zwischen den beiden Endwerten ergibt, zu erwarten. In

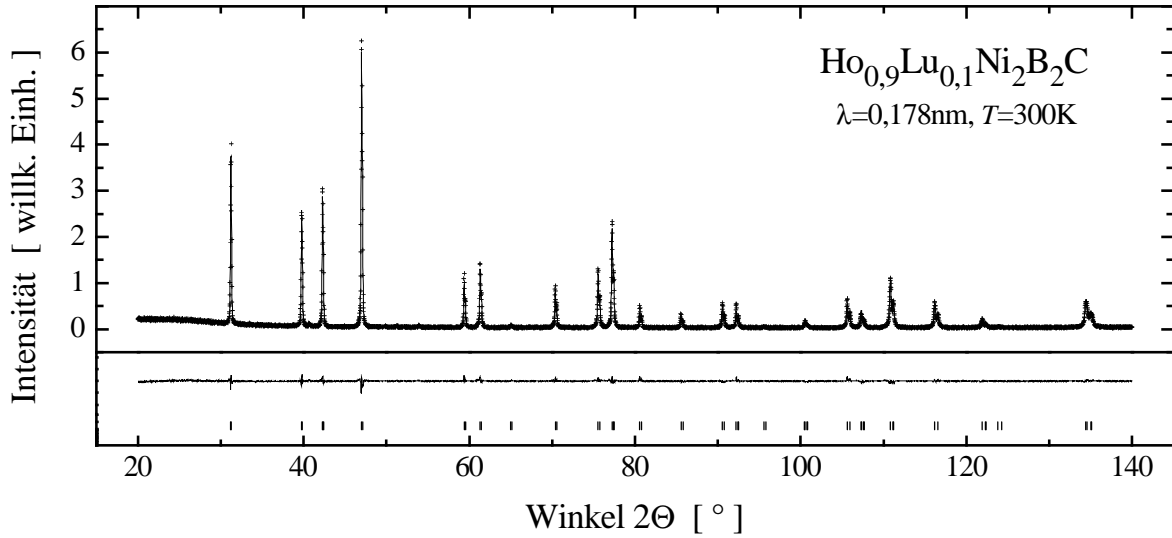


Abbildung 4.3: Angepaßtes Röntgendiffraktogramm einer $\text{Ho}_{0,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung. Im oberen Teilbild sind das gemessene und verfeinerte Diffraktogramm gezeigt, darunter ist die Differenz beider gezeigt. Die Striche am unteren Rand kennzeichnen die Reflexlagen der Phase.

Abbildung 4.4 ist der Verlauf der Gitterparameter einer $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe dargestellt. Der Gitterparameter c nimmt von reinem $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ linear mit der Konzentration ab, wohingegen der Gitterparameter a zunimmt. Damit folgen beide Gitterparameter der Skalierung, die durch die reinen Elemente vorgegeben ist. In diesen $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen konnten keine Überstrukturen oder Nahordnungen beobachtet werden. Des weiteren zeigen die Röntgenreflexe der Röntgendiffraktogramme dieser Verbindungen bei gleichen Winkeln eine gleichbleibende Halbwertsbreite bei veränderlicher R -Konzentration x . In den meisten der her-

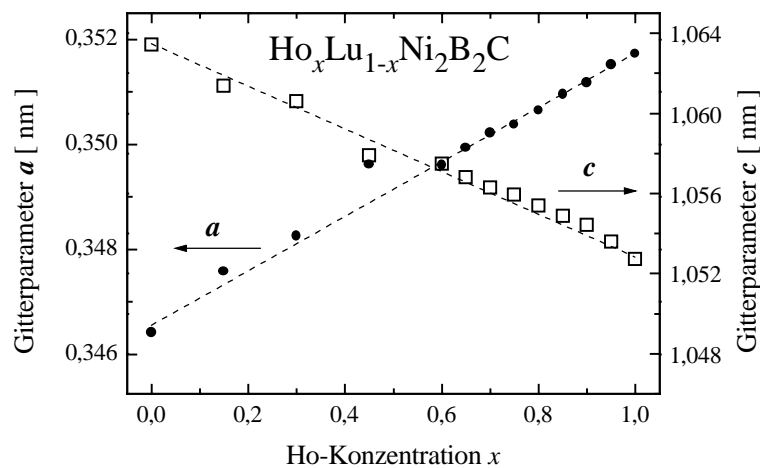


Abbildung 4.4: Gitterparameter a (•) und c (□) der tetragonalen Struktur von $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen in Abhängigkeit von der Ho-Konzentration x .

gestellten Mischreihen findet sich ein analoger Verlauf der Gitterparameter, wobei der lineare Verlauf durch die beiden reinen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen gegeben ist. Es gibt aber auch drastische Abweichungen von diesem Verlauf, nämlich dann, wenn die Differenz der Ionenradien zu

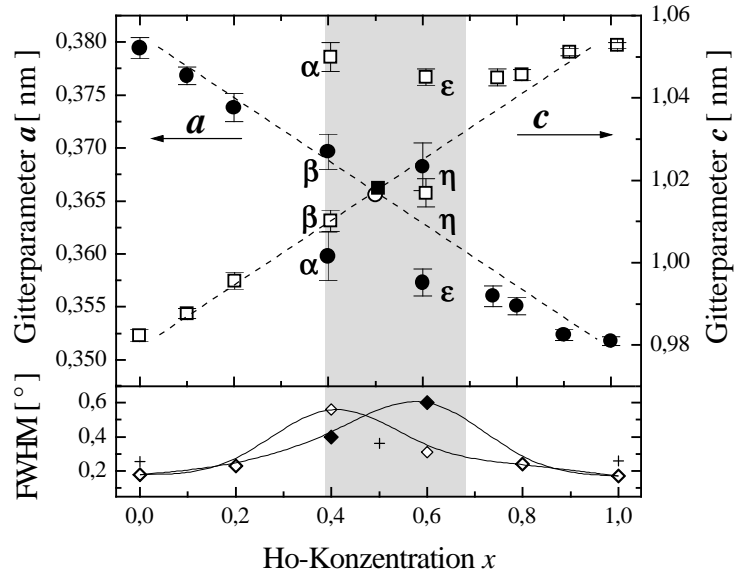


Abbildung 4.5: Gitterparameter a (\bullet) und c (\square) von im Lichtbogen erschmolzenen $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben in Abhängigkeit von der Ho-Konzentration x . Zusätzlich sind die Gitterparameter von einer rascherstarrten Probe mit $x = 0.5$ mit inversen Symbolen (a (\circ) und c (\blacksquare)) angegeben. Im hier grau unterlegten Konzentrationsbereich $0.37 < x < 0.7$ existiert eine Mischungslücke für im Lichtbogen erschmolzene Verbindungen, wobei jedes Paar von Gitterparametern, das zu einer Struktur gehört, durch griechische Symbole gekennzeichnet ist. Im unteren Teilbild sind die Halbwertsbreiten (FWHM, volle Breite bei halber Höhe) der (002)-Reflexe der beobachteten Strukturen gezeigt. Die entsprechenden Werte der rascherstarrten Proben sind ebenfalls eingezeichnet (+).

groß wird und somit eine ideale Mischung der beiden R -Elemente nicht mehr möglich ist. Für den Fall einer $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe ist die Abhängigkeit der Gitterparameter von der Ho-Konzentration in Abbildung 4.5 dargestellt. Im Konzentrationsbereich zwischen $x = 0,37$ und $0,7$ können jeweils zwei tetragonale Strukturen durch Röntgenbeugung identifiziert werden. Die Gitterparameter dieser beiden Strukturen können allerdings mit einer großen Ungenauigkeit den Gitterparametern zugeordnet werden, die im Randbereich dieser Mischungslücke gemäß der linearen Änderung der Gitterparameter mit der Konzentration zu erwarten sind. Durch Rascherstarrung kann die Mischungslücke unterbunden werden und die Gitterparameter folgen bei rascherstarrten Verbindungen wieder dem linearen Verlauf. Für eine rascherstarrte $\text{Ho}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung sind die Gitterparameter ebenfalls in Abbildung 4.5 eingetragen. Die Gitterparameter der rascherstarrten Verbindung können durch einen Glühprozeß unterhalb der eutektischen Temperatur nur im Rahmen der üblichen, thermisch bedingten Gitterexpansion geändert werden. Eine Zersetzung der Struktur in zwei Strukturen, die denen der im Lichtbogen erschmolzenen entsprechen, wurde nicht gefunden. In Abbildung 4.5 sind im unteren Teilbild die Halbwertsbreiten der (002)-Reflexe der Strukturen gezeigt. Für die im Lichtbogen erschmolzenen $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen werden Halbwertsbreiten von $0,17^\circ$ beobachtet, die in dieser Größenordnung für alle gut mischbaren $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen beobachtet werden. Diese Halbwertsbreite wird auch für diejenigen $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen beobachtet, in denen Ho und La gut mischbar sind. Mit beginnender Entmischung werden die

Reflexe aufgeweitet und zeigen die in Abbildung 4.5 gezeigte Variation in Abhängigkeit von der Ho-Konzentration. In der Mischungslücke zeigen diejenigen Reflexe, die zu der Struktur mit den Gitterparametern gehören, die stärker vom linearen Verlauf abweichen, die größere Halbwertsbreite. Die Halbwertsbreiten der rascherstarrten Verbindungen sind mit $\sim 0,27^\circ$ größer als die Halbwertsbreiten der im Lichtbogen erschmolzenen Verbindungen und zeigen im Gegensatz zu diesen eine weitaus kleinere relative Aufweitung der Halbwertsbreite im mittleren Konzentrationsbereich. Damit ist die Aufweitung der Röntgenreflexe ein zusätzlicher Indikator für eine schlechte Mischbarkeit der Seltenerd-Elemente in den genannten $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen. Durch Röntgenbeugungsuntersuchungen an den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen hat sich gezeigt, daß die in Tabelle 4.1 aufgeführten Systeme eine Mischungslücke im angegebenen Konzentrationsbereich aufweisen.

System	Konzentrationsbereich der Mischungslücke
$\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	0,37...0,7
$\text{Tb}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	0,4...0,6
$\text{Lu}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	0,2...0,8
$\text{Y}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	0,4...0,65
$\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	0,45...0,55

Tabelle 4.1: Systeme, die eine Mischungslücke aufweisen mit Angabe des Bereiches, in dem durch Röntgenbeugung zwei tetragonale Strukturen nachgewiesen werden.

Mit steigender Differenz der Ionenradien weitet sich die Mischungslücke immer weiter auf. Die Mischungslücke ist bei den untersuchten Systemen nahezu symmetrisch zu der mittleren Konzentration $x = 0,5$. Aus diesem Grund erscheint es ausreichend zu sein, nur eine Grenze der Mischungslücke zu betrachten. In Abbildung 4.6 ist der obere Grenzwert der Mischungslücken in Abhängigkeit von der Differenz der R^{3+} -Ionenradien δ_r dargestellt.

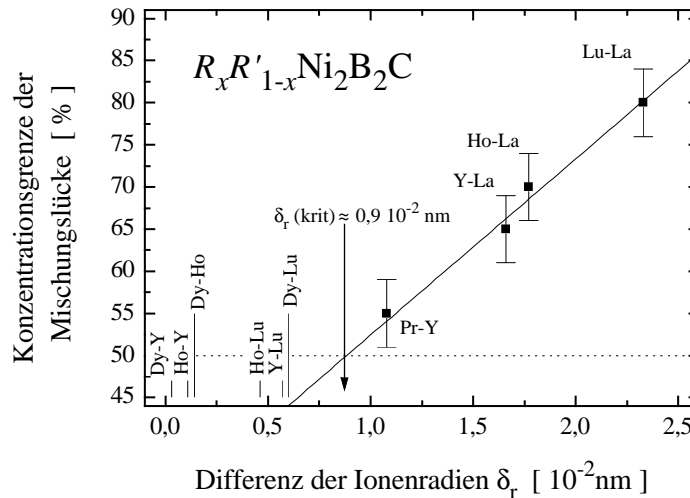


Abbildung 4.6: Obere Konzentrationsgrenze der Mischungslücken in nicht mischbaren Systemen in Abhängigkeit von der Differenz der R^{3+} -Ionenradien. Eine kritische Differenz der Ionenradien ergibt sich aus linearer Interpolation der Werte zu $\delta_r(\text{krit}) \simeq 0,9 \cdot 10^{-2}$ nm.

Die Grenze der Mischungslücke verschiebt sich nahezu linear mit steigender Differenz der Ionenradien zu höheren Werten. Aufgrund dieses einfachen Zusammenhangs kann durch lineare Interpolation eine theoretische Grenze abgeschätzt werden, die angibt, mit welcher Differenz der Radien der R^{3+} - beziehungsweise R'^{3+} -Ionen in $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen eine Mischung bei gegebenem Verhältnis der R - beziehungsweise R' -Elemente möglich sein sollte. Ferner läßt sich durch diese Abschätzung eine untere Grenze für δ_r angeben, unterhalb derer $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Systeme ohne Mischungslücke durch Lichtbogenschmelzen herstellbar sind. Diese Grenze entspricht in Abbildung 4.6 einer Konzentrationsgrenze von 50 % und liegt bei $\delta_r = 0,9 \cdot 10^{-2}$ nm.

4.3.2 Phasenreinheit

Mittels Röntgendiffraktometrie konnten sowohl einphasige Verbindungen, ein Beispiel ist in Abbildung 4.3 dargestellt, als auch eine Mehrphasigkeit von Proben nachgewiesen werden. Im Verlauf der Optimierung der Materialentwicklung konnte die Phasenreinheit deutlich verbessert werden. Prinzipiell liegt bei der Fremdphasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie die Nachweisgrenze von Minoritätsphasen im Bereich von etwa 1 – 5 %, wobei die Grenze von den in der Verbindung vorhandenen Ionen und vom Gittertyp abhängig ist.

Am Beispiel einer Ho-Ni-B-C-Probe werden die auftretenden Fremdphasen im Folgenden diskutiert. Im Fall der in Abbildung 4.7 dargestellten Rietveld-Verfeinerung konnten drei Phasen nachgewiesen werden. Im unteren Teil sind unter der Differenz zwischen gemessenem und verfeinertem Diffraktogramm die Reflexlagen der verfeinerten Strukturen gekennzeichnet. Von oben nach unten sind die Reflexlagen der Hauptphase $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sowie die Nebenphasen HoNi_4B und Ni_2B angegeben. Mittels der Rietveld-Verfeinerung konnten die Intensitäten angepaßt und hierdurch der Phasenanteil der einzelnen Phasen bestimmt werden. Der Volumenanteil der einzelnen Phasen wurde mittels der durch die Rietveld-Verfeinerung gewonnenen Parameter bestimmt.

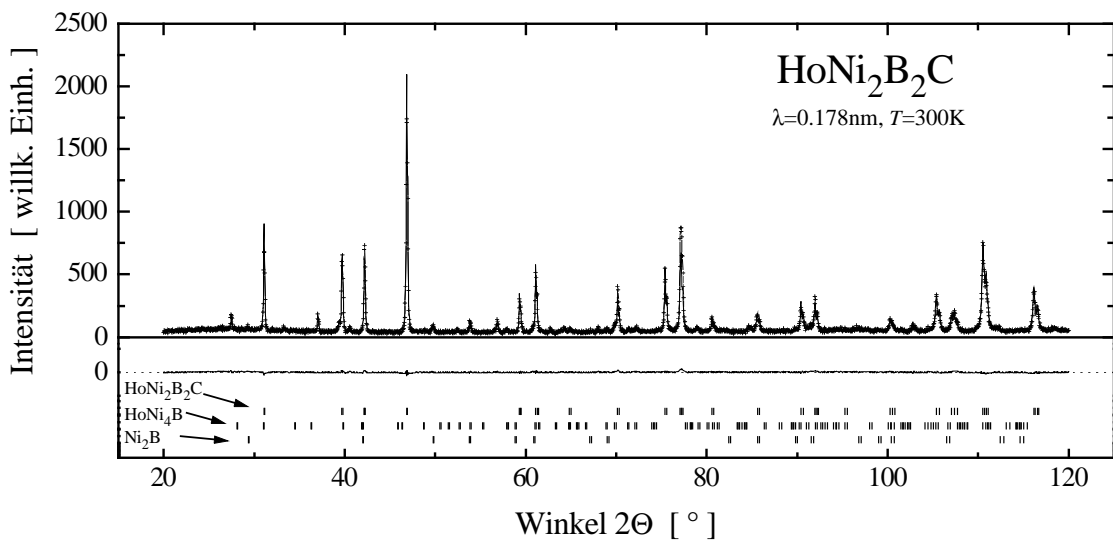


Abbildung 4.7: Angepaßtes Röntgendiffraktogramm einer 5 Tage bei 1000°C geglühten Ho-Ni-B-C-Probe. Im oberen Teilbild sind das gemessene und verfeinerte Diffraktogramm, darunter die Differenz beider gezeigt. Die Striche am unteren Rand kennzeichnen die Reflexlagen der einzelnen Phasen.

Der Anteil der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase beträgt gemäß dieser Verfeinerung $86 \pm 0,2\%$. Bei der Probe, die dem hier dargestellten Diffraktogramm zugrunde liegt, war die Optimierung der Materialentwicklung nicht abgeschlossen. Es hat sich gezeigt, daß durch erhöhte Einwaage von B röntgenographisch einphasige Verbindungen durch Lichtbogenschmelzen, wie es im Abschnitt 3.2 erläutert wurde, hergestellt werden können (s. Abb. 4.3). Ferner konnte beobachtet werden, daß geringe Abweichungen ($1 \dots 2,5\%$) von der Stöchiometrie der Einwaage auch zu röntgenographisch einphasigen Verbindungen führt, was auf die Existenz des in Abbildung 2.12 (s. S. 21) bereits angedeuteten Homogenitätsgebietes hindeutet.

Eine Übersicht über die röntgenographisch nachgewiesenen Phasen von Ho-Ni-B-C-Proben ist in Tabelle 4.2 gegeben. Die Gitterparameter stammen aus eigenen Verfeinerungen, wohingegen die anderen Informationen über die Phasen den zitierten Literaturstellen entnommen wurden. Die angegebenen Phasen stehen mit der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase in Phasenkoexistenz.

Phase	Raumgruppe	Gitterparameter [nm]			T_c [K]	T_{mag} (Ordnung)	
		a	b	c		[K]	
$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	I 4/mmm	0.3515	0.3515	1.0516	8.5	6.5	(AFM)
HoB_2C_2	P $\bar{4}2\text{C}$	0.387	0.387	0.7059	-	7	(FM)[82]
HoNi_4B	P 6/mmm	0.4972	0.4972	0.6875	-		
HoNiBC	P 4/mmm	0.3561	0.3561	0.7532	-	10	(AFM)[83]
HoNiC_2	A mm2	0.3531	0.3531	0.6020	-	2.9	(AFM)[84]
Ni_2B	I 4/mcm	0.5001	0.5001	0.4241	-	0.07	(FM)[85]

Tabelle 4.2: Identifizierte Nebenphasen aus dem System Ho-Ni-B-C. Angegeben sind die Raumgruppen der Gitterstrukturen und ihre Gitterparameter sowie die Ordnungstemperaturen (FM = ferromagnetische und AFM = antiferromagnetische Ordnungstemperatur) der Verbindungen, die den angegebenen Referenzen entnommen sind.

4.4 Seltenerd-Palladium-Borkarbid

Außer dem R -Element in den $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen kann auch Nickel durch andere Übergangsmetall-Elemente ersetzt werden. Im Gegensatz zu den $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen, die aus der Schmelze präparierbar sind, sind die $R\text{Pd}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen metastabil[79]. Bisher wurden $R\text{-Pd-B-C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Y, Th, La, Lu}$ untersucht[41,86–88]. Godart et al.[89] berichten von Y-Pd-B-C -Verbindungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei Verbindungen, in denen das Verhältnis $\text{Y:Pd} = 1:2$ zugunsten einer höheren Pd-Konzentration ausfällt, eine supraleitende Übergangstemperatur von $T_c \simeq 20$ K zeigen und für diejenigen, deren Verhältnis eine höhere Y-Konzentration aufweisen, $T_c \simeq 10$ K bestimmt wird. In den Proben wurde jeweils eine kubisch-flächenzentrierte und eine tetragonal-raumzentrierte Struktur beobachtet[89–91]. Beide Strukturen wurden auch in $\text{ThPd}_2\text{B}_2\text{C}$ nachgewiesen, zusammen mit zwei supraleitenden Übergängen bei $T_c = 21$ K und $T_c = 14.5$ K[90,92].

Durch Rascherstarrung wurden mittels optimaler Herstellungsparameter $R\text{-Pd-B-C}$ -Proben im Elementenverhältnis 1:2:2:1 erhalten, deren Röntgenreflexe kubische Symmetrie aufweisen. Exemplarisch für die gesamte Reihe der $R\text{-Pd-B-C}$ -Proben ist in Abbildung 4.8 ein Röntgendiffraktogramm einer Ho-Pd-B-C-Probe dargestellt.

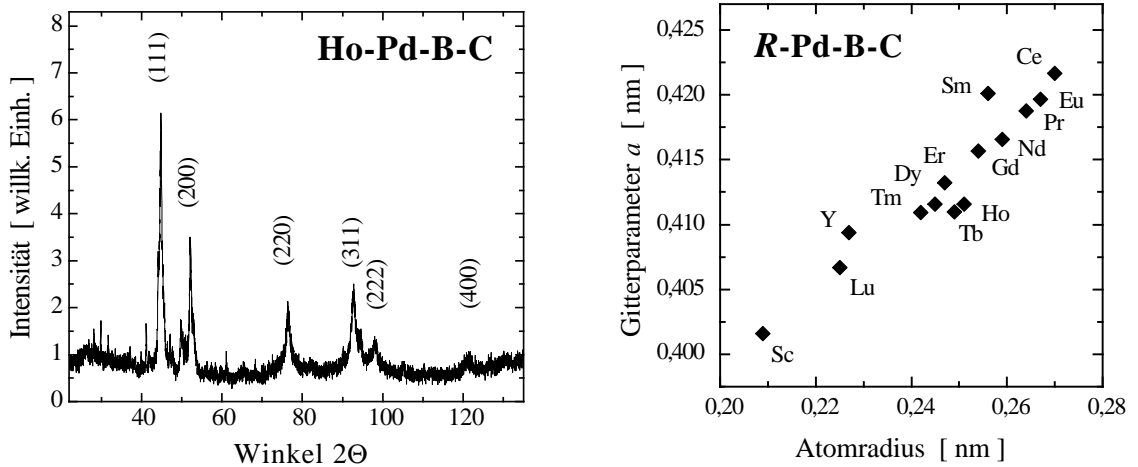


Abbildung 4.8: Röntgendiffraktogramm einer Ho-Pd-B-C-Probe mit nominaler 1:2:2:1 Zusammensetzung (links) und Gitterparameter der R -Pd-B-C-Proben mit kubisch flächenzentrierter Symmetrie in Abhängigkeit vom Atomradius der R -Atome[93] (rechts).

Durch Rietveld-Analyse wurden die Gitterparameter der Hauptphase dieser Proben angepaßt. Der für Y-Pd-B-C erhaltene Gitterparameter stimmt mit dem überein, den andere Gruppen für $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ berichten[79,92,94]. Die Gitterparameter von $a \simeq 0.4$ nm führen zu einer unphysikalisch hohen Dichte von $\rho \simeq 40$ g/cm³. Die nach der Pyknometer-Methode bestimmte Dichte beträgt für Y-Pd-B-C: $\rho = 10.4$ g/cm³. Offensichtlich ist die Annahme, die zugrunde liegende Struktur habe kubisch flächenzentrierte Symmetrie, falsch. Anhand von Röntgenmessungen an diesen mehrphasigen Proben ist es nicht möglich, ein Strukturmodell zu erarbeiten und damit den Widerspruch zu klären. Trotz dieses Widerspruchs sind in Abbildung 4.8 die Gitterparameter der R -Pd-B-C-Verbindungen in Abhängigkeit vom Atomradius dargestellt. Ein nahezu linearer Zusammenhang wird beobachtet und dadurch die Systematik dieser Gitterparameter untermauert.

Das supraleitende Verhalten der $RT_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen (R = Seltenerd-Element, T = Übergangsmetall-Element) hängt stark von dem Typ des Seltenerd-Elements und des Übergangsmetalls ab. In den reinen $RT_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen führt die Substitution von Ni durch Co oder Cu zu einer Absenkung von T_c [46,95,96]. Wird auf dem Ni-Platz Pt substituiert, so wird T_c in den $R(\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Y}, \text{Th}$ abgesenkt. Dagegen wird in $\text{LaPt}_2\text{B}_2\text{C}$ Supraleitung unterhalb von $T_c = 9$ K beobachtet[87], während $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ nicht supraleitend ist. Die höchste bisher in Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbid-Verbindungen beobachtete supraleitende Übergangstemperatur wurde mit $T_c = 23$ K in Y-Pd-B-C nachgewiesen. Die Tatsache, daß in La-Pd-B-C Supraleitung unterhalb von $T_c = 1,8$ K beobachtet wurde[87], während $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ nicht supraleitend ist[18] legt die Frage nahe, ob durch die Substitution des Ni durch Pd die Zustandsdichte dahingehend geändert wird, daß ihr Maximum an der Fermikante in Abhängigkeit vom R^{3+} -Ion zu anderen Werten verschoben wird.

Auf der Basis von Wechselfeldsuszeptibilitäts- und Widerstandsmessungen wurden die supraleitenden Übergangstemperaturen bestimmt. Unter allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten R -Pd-B-C-Verbindungen ($R = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Ce}$) ist die Y-Pd-B-C-Verbindung die einzig supraleitende. Durch Messungen des magnetischen Momentes konnte aufgrund des Meissner Zustandes der supraleitende Phasenanteil der Verbindung auf

$\sim 50\%$ ermittelt werden. Dieser Wert wurde unter den Annahmen ermittelt, der Entmagnetisierungsfaktor sei 0, da die rascherstarteten Streifen während der Messung in einer Ebene parallel zum Feld angeordnet waren und daß es keine von einer supraleitenden Hülle abgeschirmten normalleitenden Volumenanteile gibt. Das obere kritische Feld und der supraleitende Übergang ohne externes Magnetfeld sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

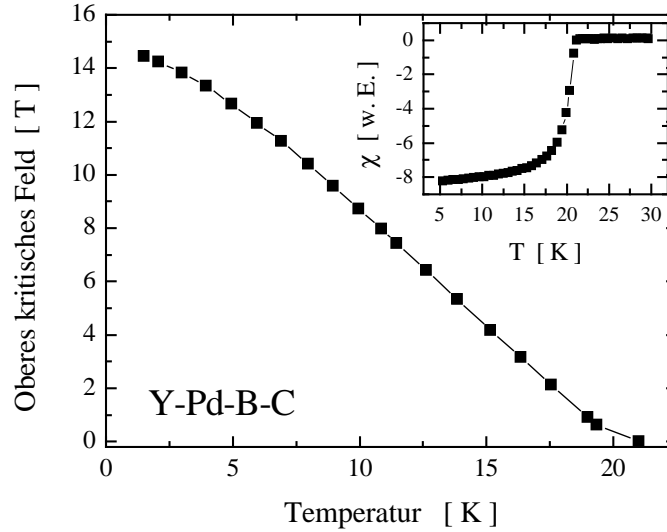


Abbildung 4.9: Oberes kritisches Feld einer Y-Pd-B-C-Verbindung in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Teilbild ist der supraleitende Übergang im Nullfeld anhand der Temperaturabhängigkeit der Wechselfeldsuszeptibilität dargestellt.

Die supraleitenden Übergänge weisen eine Übergangsbreite von $\Delta T_c \sim 6$ K auf. Obwohl durch Röntgenbeugung keine Fremdphasen mit großem Phasenanteil nachgewiesen werden können, ist dies ein Indiz für die große Inhomogenität der Verbindung.

Das magnetische Moment am R -Platz der R -Pd-B-C-Verbindungen wurde durch Suszeptibilitätsmessungen bestimmt (s. Abschnitt 6.2, S. 50). Aus dem linearen Verlauf von $\chi^{-1}(T)$ kann anhand des Curie-Weiss-Gesetzes das effektive magnetische Moment bestimmt werden. Die effektiven magnetischen Momente der untersuchten R -Pd-B-C-Verbindungen stimmen gut mit ihren theoretischen Vergleichswerten von freien R^{3+} -Ionen überein. Diese Werte sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt.

R	$\mu_{eff} [\mu_B]$	$\mu_{eff}^{th} [\mu_B]$	R	$\mu_{eff} [\mu_B]$	$\mu_{eff}^{th} [\mu_B]$
Pr	3,2	3,58	Gd	8,0	7,94
Tb	9,7	9,72	Dy	10,5	10,65
Ho	11,8	10,61	Er	9,7	9,58
Tm	6,7	7,56			

Tabelle 4.3: Effektive magnetische Momente der R -Pd-B-C-Verbindungen im Vergleich mit den theoretischen Werten μ_{eff}^{th} für freie R^{3+} -Ionen.

Kapitel 5

Supraleitung in Seltenerd-Nickel-Borkarbid

Auf der Basis von Suszeptibilitätsmessungen können sowohl magnetische als auch supraleitende Ordnungen erfaßt werden. Die Suszeptibilität χ ist ein Maß für die Magnetisierung M einer Substanz, die aufgrund eines äußeren Feldes H erzwungen wird. Hierbei gilt $M = \chi H$. Supraleiter, die unterhalb des unteren kritischen Feldes H_{c1} perfekte Diamagneten darstellen ($\chi = -1$), weisen eine Suszeptibilität zwischen $\chi = 0$ und -1 auf.

Wird die Magnetisierung M supraleitender $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von einem äußerem Gleichfeld H gemessen, so läßt sich im rein diamagnetischen Zustand aus der dort linearen Steigung der $M(H)$ -Abhängigkeit der Volumenanteil der supraleitenden Phase bestimmen. Die supraleitende Phase der supraleitenden $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen umfaßt typischerweise einen Volumenanteil von $\sim 85 \dots 95 \%$.

Um die supraleitende Übergangstemperatur T_c zu bestimmen, wurde die Wechselfeldsuszeptibilität mit einer Wechselfeldamplitude von 0,01 mT bei einer Frequenz von 133 Hz ohne zusätzliches Gleichfeld gemessen. T_c wird aus den $\chi(T)$ -Übergangskurven bestimmt und als der Wert festgelegt, bei dem χ um 10 % im Vergleich zur Suszeptibilität χ_N im normalleitenden Zustand abgesunken ist. Abbildung 5.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Wechselfeldsuszeptibilität von verschiedenen $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im Konzentrationsbereich $0 \leq x \leq 1$. Mit steigender Ho-Konzentration in den $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wird die supraleitende Übergangstemperatur von $T_c = 15,6$ K, dem Wert der reinen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung, auf $T_c = 8,5$ K, den Wert der reinen $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung, abgesenkt. Die Variation der T_c -Werte in den $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen verläuft linear mit der Ho-Konzentration. Je größer der Ho-Gehalt in den Verbindungen ist, desto größer wird das paramagnetische Signal der Wechselfeldsuszeptibilität oberhalb des supraleitenden Übergangs. Für dieses Signal ist das effektive magnetische Moment in diesen Verbindungen verantwortlich. Dieser Befund wird im Abschnitt 6.2 vertieft. Das effektive magnetische Moment in diesen Verbindungen ist sowohl für das paramagnetische Signal als auch für die Variation der supraleitenden Übergangstemperatur verantwortlich. Führt das Vorhandensein von magnetischen Momenten in der Verbindung zur Herabsetzung von T_c , so wird dies als magnetische Paarbrechung bezeichnet. Die magnetische Paarbrechung näher zu untersuchen und die begleitenden Effekte aufzuklären, kann am einfachsten durch die „klassische“ Methode geschehen, die darin besteht, in den $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ein unmagnetisches R' -Element partiell durch ein magnetisches R -Element zu sub-

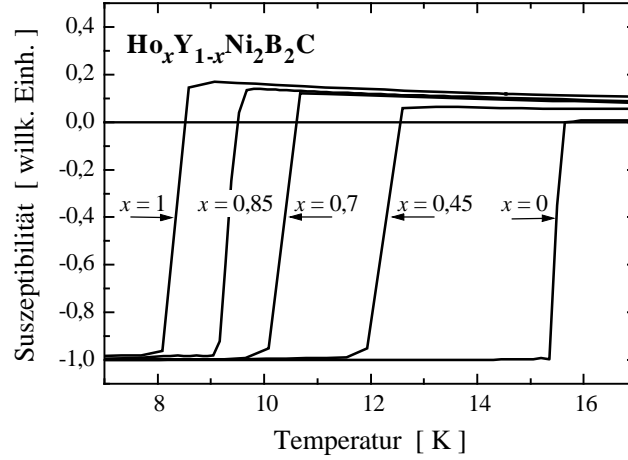


Abbildung 5.1: Temperaturabhängigkeit der Wechselfeldsuszeptibilität von verschiedenen $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen.

stituieren. Die supraleitenden Eigenschaften der hergestellten $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen (s. Tab 3.3, S. 34) sind sehr unterschiedlich. In Abhängigkeit vom effektiven de Gennes-Faktor der $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen werden unterschiedliche Verläufe von T_c beobachtet. Um hierzu einen Überblick zu bekommen, sind in den Abbildungen 5.2 und 5.3 jeweils mehrere $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen dargestellt, in denen ein R -Element durch unterschiedliche Substitutionselemente R' ersetzt wurde. In Abbildung 5.2 sind die $T_c(dG_{eff})$ -Werte der magnetisch ordnenden Systeme $\text{Ho}_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{Dy}_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ mit $R' = \text{Y}, \text{Lu}$ und La dargestellt.

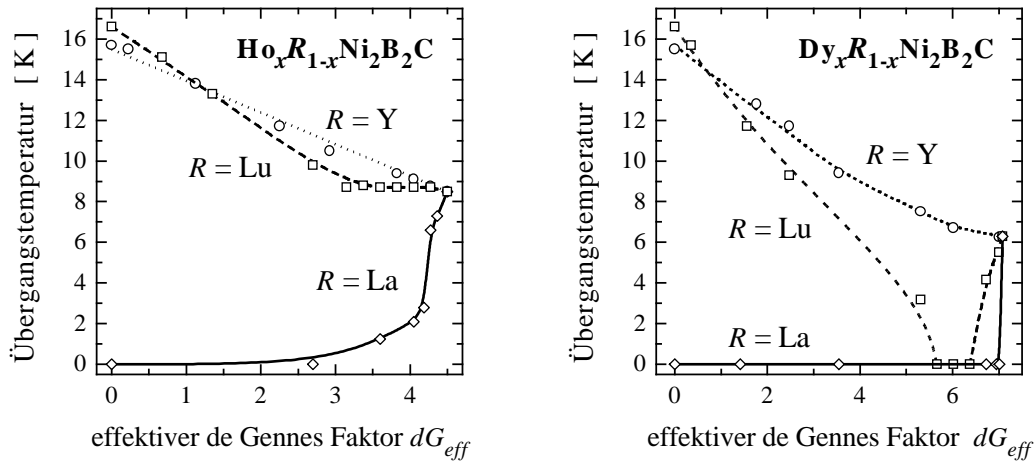


Abbildung 5.2: Supraleitende Übergangstemperaturen von $\text{Ho}_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ (linkes Teilbild) und $\text{Dy}_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen (rechtes Teilbild) ($R' = \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}$) in Abhängigkeit vom effektiven de Gennes-Faktor.

In den $\text{Ho}_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wird für $R' = \text{Y}$, wie bereits erwähnt, eine lineare Skalierung von $T_c(x)$ im gesamten Konzentrationsbereich beobachtet. Dieses Verhalten wird üblicherweise als de Gennes-Skalierung bezeichnet. Im Fall $R' = \text{Lu}$ bleibt der Wert von T_c zwischen $x = 1$ ($dG = 4,5$) und $x = 0,7$ ($dG_{eff} = 3,15$) nahezu konstant und steigt für kleinere Ho-Konzentrationen linear bis zum T_c -Wert für das reine $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ an. Für $R' = \text{La}$ wird eine

starke Absenkung von T_c in Abhängigkeit von der abnehmenden Ho-Konzentration beobachtet. Während für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ die Supraleitung bei einer höheren Temperatur als die antiferromagnetische Ordnung einsetzt ($T_c > T_N$), wird die $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung erst im antiferromagnetisch geordneten Zustand supraleitend ($T_c < T_N$). Dies bedeutet, daß sich auch in $\text{Dy}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen bei hohen Dy-Konzentrationen die Supraleitung erst im antiferromagnetisch geordneten Zustand ausbildet und der $T_c(x)$ -Verlauf durch den antiferromagnetisch geordneten Zustand in diesen Mischreihen beeinflußt wird. Da nichtmagnetische Verunreinigungen in antiferromagnetisch geordneten Supraleitern paarbrechend wirken[97], wird in den $\text{Dy}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im Vergleich mit den $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen, in denen sich die Supraleitung im paramagnetischen Zustand ausbildet, eine stärkere Auswirkung der Substitution von Dy durch unmagnetische R' -Elemente auf T_c beobachtet. Der gleiche Effekt führt in der $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe für Ho-Konzentrationen, bei denen T_c kleiner als T_N wird, zu einer deutlich verstärkten Absenkung von T_c . Die genauen Auswirkungen der Paarbrechung im antiferromagnetisch geordneten Zustand sowie der Einfluß der unterschiedlichen unmagnetischen R' -Elemente auf T_c , wird im Kapitel 11 ausführlich diskutiert.

Für $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wird für $x \leq 0,8$ ($dG_{eff} = 5,67$) ein annähernd linearer Verlauf von $T_c(x)$ beobachtet, der auf der Dy-Seite immer flacher werdend in den T_c -Wert der reinen $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung einläuft. Hilscher et al.[66] berichten von einem deutlich ausgeprägten Minimum im $T_c(x)$ -Verlauf. Dabei sinkt T_c im Bereich $0 \leq x \leq 0,7$ ($0 \leq dG_{eff} \leq 4,96$) linear bis zum T_c -Wert der reinen $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung ab und hängt im Bereich $0,7 \leq x \leq 1$ ($4,96 \leq dG_{eff} \leq 7,08$) leicht durch, was dem Verlauf von T_c der $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe ähnelt. Die supraleitende Übergangstemperatur der $\text{Dy}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung fällt von der Lu-reichen Seite sehr steil mit wachsender Dy-Konzentration ab. Bei $x \simeq 0,75$ ($dG_{eff} \simeq 5,31$) kann keine Supraleitung mehr beobachtet werden. Erst bei Konzentrationen $x \geq 0,85$ ($dG_{eff} \geq 6,73$) wird wieder Supraleitung beobachtet, wobei T_c steil bis zum Wert der reinen $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung ansteigt. In $\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wird die Supraleitung bereits durch 1 % La vollständig unterdrückt. Damit ist im $\text{Dy}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -System der Einfluß der unmagnetischen Seltenerde R' auf T_c im Bereich geringer Konzentrationen für $\text{R}' = \text{Y}$ am geringsten und für $\text{R}' = \text{La}$ am stärksten. Im Bereich großer Konzentrationen der unmagnetischen Seltenerde ist auffällig, daß die T_c -Absenkung für $\text{R}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im Fall von $\text{R}' = \text{Lu}$ deutlich stärker ausgeprägt ist, als für $\text{R}' = \text{Y}$. Der Unterschied zwischen $\text{R}' = \text{Y}$ und Lu kommt durch die größere Differenz der Ionenradien zwischen Lu und $\text{R} = \text{Ho}, \text{Dy}$ im Vergleich mit der zwischen Y und R zustande. Auf diesen Zusammenhang wird in den Kapiteln 10 und 11 genauer eingegangen.

Die Abrikosov-Gor'kov-Theorie[4] beschreibt den Verlauf von T_c in Abhängigkeit von der Verunreinigungskonzentration für schwach verdünnte Supraleiter; sie kann bei schwacher Wechselwirkung der magnetischen Verunreinigungen für geringe effektive de Gennes-Faktoren linearisiert werden (s. Gl. 2.11, S. 15). Für höhere effektive de Gennes-Faktoren nimmt T_c stärker ab und folgt dem durch Gleichung 2.10 beschriebenen Verlauf. Um die Absenkung von T_c in $\text{R}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen aufgrund der magnetischen Paarbrechung im Rahmen der Abrikosov-Gor'kov-Theorie einordnen zu können, wird das System $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ betrachtet, da T_c in diesen Verbindungen praktisch nicht durch Kristallfeldeffekte beeinflußt wird. In Abbildung 5.3 sind die Verläufe von $T_c(x)$ für die Verbindungen $\text{R}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ mit $\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tb}$ [68] und Gd dargestellt.

Zunächst folgen die $T_c(x)$ -Werte aller vier Systeme einem linearen Verlauf. Schon bei kleinen

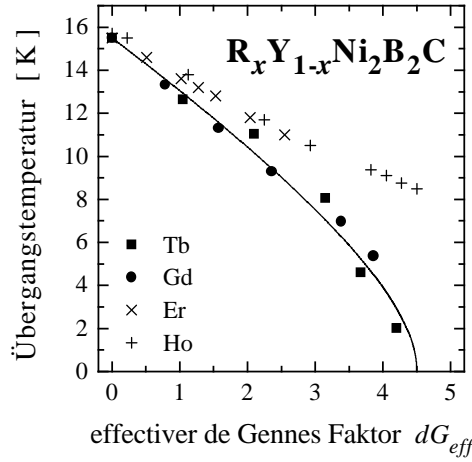


Abbildung 5.3: Supraleitende Übergangstemperatur von $Y_x R'_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen ($Y = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Gd}$) in Abhängigkeit vom effektiven de Gennes-Faktor. Die durchgezogene Linie entspricht der Abrikosov-Gor'kov-Theorie.

effektiven de Gennes-Faktoren liegen die T_c -Werte der $\text{Tb}_x \text{Y}_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ - und $\text{Gd}_x \text{Y}_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen etwas unter den entsprechenden Werten für $R = \text{Ho}$ und Er . Der T_c -Verlauf für diese Mischreihen kann durch die Abrikosov-Gor'kov-Theorie beschrieben werden, wobei die Supraleitung bei einem effektiven de Gennes-Faktor von $dG_{eff} = 4,5$ zusammenbricht. Erstaunlicherweise wird für die $\text{Ho}_x \text{Y}_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Mischreihe über den Gültigkeitsbereich der Abrikosov-Gor'kov-Theorie hinaus, eine lineare Skalierung von T_c im gesamten Konzentrationsbereich beobachtet (s. Abb. 5.2). Es ist bekannt, daß in $R\text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen, in denen das R^{3+} -Ion keine abgeschlossene $4f$ -Schale besitzt, Kristallfeldeffekte die Absenkung von T_c reduzieren können[63]. Bei Berücksichtigung der Kristallfeldeffekte in $\text{HoNi}_2 \text{B}_2 \text{C}$ müßte ein modifizierter, das heißt deutlich kleinerer, de Gennes-Faktor verwendet werden, der die $T_c(x)$ -Abhängigkeit der $\text{Ho}_x \text{Y}_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Mischreihe auf die der $\text{Gd}_x \text{Y}_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Mischreihe projizieren würde. Der Versuch, diesen modifizierten de Gennes-Faktor abzuschätzen, lieferte allerdings eine im Vergleich mit dem Experiment zu geringe Korrektur[66,70]. Da die Abrikosov-Gor'kov-Theorie für schwach verdünnte Systeme entwickelt wurde, ist es erstaunlich, daß erst bei einem effektiven de Gennes-Faktor von $dG_{eff} = 4,5$ die Supraleitung in $\text{Gd}_x \text{Y}_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen zusammenbricht, was einer Gd-Konzentration von $x \simeq 0,3$ entspricht. Durch eine schwache Hybridisierung der $4f$ -Zustände der R^{3+} -Ionen mit den Leitungselektronen wird dieser scheinbare Widerspruch entkräftet[26]. Es ist erstaunlich, daß die Supraleitung in $\text{Tb}_x \text{Y}_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen ebenfalls bei $dG_{eff} = 4,5$ zusammenbricht. Das Auftreten von schwachem Ferromagnetismus[68] in diesen Verbindungen, andere Gitterparameter und damit eine modifizierte Geometrie der B-Ni-Tetraeder sowie eine geänderte Zustandsdichte, sind mögliche Ursachen dafür, daß Kristallfeldanisotropien, die der magnetischen Paarbrechung entgegenwirken, ausgeglichen werden. Ein wesentlicher Beitrag dieser Arbeit liegt in der Aufklärung dieser unterschiedlichen paarbrechenden Einflüsse der unmagnetischen R -Elemente. Hierzu werden neben den $R_x R'_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen, die, wie hier gezeigt, jeweils aus einem magnetischen und einem unmagnetischen R^{3+} -Ion bestehen, auch $R_x R'_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen untersucht, die nur unmagnetische R^{3+} -Ionen enthalten. Die Ergebnisse von ausschließlich unmagnetischen Mischreihen werden im Kapitel 10 diskutiert.

Kapitel 6

Magnetische Eigenschaften von Seltenerd-Nickel-Borkarbid

In den meisten $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen, in denen die R -Elemente ein magnetisches Moment tragen, treten eine Reihe magnetischer Ordnungserscheinungen auf, wie sie schon in Tabelle 2.1 (s. S. 8) angeführt wurden. In diesem Kapitel werden die magnetischen Eigenschaften der $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen dargelegt. Besonderheiten, die in $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen auftreten, werden am Ende dieses Kapitels behandelt. Die Diskussion der magnetischen Eigenschaften der $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen wird im Kapitel 8 erneut aufgenommen und vertieft: dort werden Ergebnisse von Neutronenbeugungsuntersuchungen vorgestellt.

6.1 de Gennes-Skalierung der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur

Wie schon für die reinen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen gezeigt (s. Abb. 2.6, S. 16), wird für die meisten der $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen eine Skalierung von T_N mit dem effektiven de Gennes-Faktor dG_{eff} beobachtet. In Abbildung 6.1 ist der Zusammenhang zwischen T_N und dG_{eff} für verschiedene $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen dargestellt.

Der für die meisten $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen existierende lineare Zusammenhang zwischen T_N und dG_{eff} entspricht der Skalierung von T_N mit dem de Gennes-Faktor der reinen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen. Abweichungen von dieser Skalierung, wie sie zum Beispiel für die reine $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung sichtbar sind, führen zu entsprechenden Abweichungen für die $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe. Für die $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe wird mit abnehmendem effektiven de Gennes-Faktor eine zunehmende Abweichung von der linearen Skalierung von T_N mit dG_{eff} beobachtet, bis sich T_N für $dG_{eff} = 4,5$ dem Wert Null nähert. Interessanterweise bricht bei dem gleichen Wert auch die Supraleitung zusammen, das heißt durch magnetische Paarbrechung sinkt die supraleitende Übergangstemperatur bei einer kritischen Gd-Konzentration von $x = 0,3$ auf $T_c = 0$ K ab (s. Abb. 5.3, S. 48). Im Gegensatz zu dem in Abbildung 6.1 dargestellten Zusammenhang zwischen T_N und dG_{eff} wird in $\text{Er}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ein Zusammenbruch der Skalierung gefunden[71] (s. Abb. 2.9, S. 19). Inwiefern dieses Verhalten auf das Vorhandensein verschiedener magnetischer Ordnungstypen zurückzuführen ist, ist noch ungeklärt.

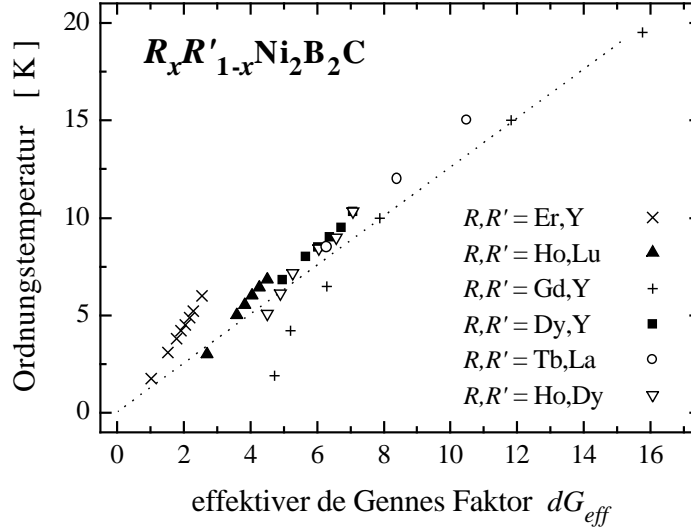


Abbildung 6.1: Antiferromagnetische Ordnungstemperatur von verschiedenen $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen in Abhängigkeit vom effektiven de Gennes Faktor.

6.2 Effektives magnetisches Moment

Mit Hilfe von Suszeptibilitätsmessungen kann das effektive magnetische Moment einer Verbindung bestimmt werden. Abbildung 6.2 zeigt als Beispiel die inverse Suszeptibilität $\chi^{-1}(T)$ von verschiedenen $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit unterschiedlicher Ho-Konzentration x im Temperaturbereich $10\text{ K} < T < 150\text{ K}$. In diesem Bereich sind die Verbindungen normalleitend. Zwischen $T = 20\text{ K}$ und 300 K wird für alle Verbindungen ein linearer Verlauf der inversen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Das Verhalten kann durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (6.1)$$

Hierin sind θ die paramagnetische Curie-Temperatur, $C \sim \mu_{eff}^2$ die Curie-Konstante und μ_{eff} das paramagnetische Moment des magnetischen R^{3+} -Ions. Zur Herleitung von Formel 6.1 wird vorausgesetzt, daß lokalisierte, temperaturunabhängige magnetische Momente auf den Gitterplätzen sitzen[98], was in den hier untersuchten Verbindungen offensichtlich gut erfüllt ist.

Aus der Steigung von $1/\chi(T)$ läßt sich μ_{eff} bestimmen. Hierzu wird die Curie-Konstante nach Formel 6.1 aus einer linearen Regression bestimmt und das Volumen der Einheitszelle V aus den durch Röntgenmessungen ermittelten Gitterparametern bestimmt. Schließlich kann man nach Formel 6.2 das effektive magnetische Moment μ_{eff} der Verbindung bestimmen:

$$C = N(x) \frac{\mu_0 \mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (6.2)$$

Darin wird μ_{eff} in Einheiten des Bohrschen Magnetons μ_B angegeben. N ist die Anzahl der Atome in der Elementarzelle, die ein magnetisches Moment tragen. Diese Zahl wird durch die Ho-Konzentration x bestimmt. Aus Abbildung 6.2 und Formel 6.2 ergibt sich $\mu_{eff} = x(10,2 \pm 0,2)\mu_B$. Da dieser Wert etwa dem theoretischen Wert eines freien Ho^{3+} -Ions entspricht, läßt sich schließen, daß jeweils das gesamte Ho-Moment zur Suszeptibilität beiträgt. Es wurde nicht berücksichtigt, daß die Suszeptibilität anisotrop sein kann, da die Suszeptibilität polykristalliner Proben

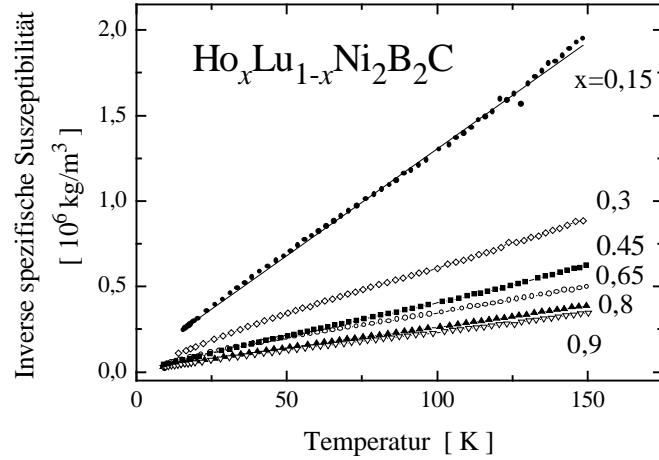


Abbildung 6.2: Temperaturabhängigkeit der inversen Wechselfeldsuszeptibilität von $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit verschiedenen Ho-Konzentrationen x . Der lineare Verlauf läßt das Curie-Weiss-Verhalten erkennen.

einen mittleren Wert über alle Richtungen wiedergibt. Hierauf wird im Abschnitt 6.3 genauer eingegangen. Die paramagnetische Curie-Temperatur θ ist in allen Fällen negativ, was auf eine negative Austauschwechselwirkung zwischen den R^{3+} -Ionen schließen läßt. Die $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe steht an dieser Stelle nur stellvertretend für die $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen, da für im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Mischreihen beobachtet wurde, daß das effektive paramagnetische Moment in den Verbindungen durch eine einfache Überlagerung der Werte der beiden R^{3+} -Ionen ermittelt werden kann.

6.3 Orientierung der magnetischen Momente in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Die Untersuchung von Einkristallen ermöglicht Einblicke in das durch Austauschwechselwirkungen beziehungsweise Kristallfeldeffekte bedingte magnetisch anisotrope Verhalten. In Abbildung 6.3 sind die Suszeptibilität (links) und die inverse Suszeptibilität (rechts) eines aus der Schmelzlösung gezüchteten Einkristalls in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen, wobei zwischen $H \perp ab$ und $H \parallel ab$ unterschieden wird.

Die Wechselfeldsuszeptibilität χ von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ zeigt ein anisotropes Verhalten, wobei χ für $H \parallel ab$ wesentlich größer als für $H \perp ab$ ist. Dies bedeutet, daß die Momente der Ho^{3+} -Ionen durch das Kristallfeld in die ab -Ebene gedreht werden. Oberhalb von $T \geq 150 \text{ K}$ wird für $\chi^{-1}(T)$ für beide Feldkonfigurationen ein Curie-Weiss-Verhalten beobachtet, das auf nur unwesentlich unterschiedliche Werte für das effektive paramagnetische Moment μ_{eff} führt. Im Detail wird für beide Richtungen $\mu_{eff} = (10,3 \pm 0,2)\mu_B$ aus einer linearen Ausgleichsrechnung erhalten. Diese Werte stimmen sehr gut mit dem theoretischen Wert eines freien Ho^{3+} -Ions ($\mu = 10,61\mu_B$) überein. Während die $\chi^{-1}(T)$ -Kurve für $H \parallel ab$ im gesamten Temperaturbereich ein Curie-Weiss-Verhalten zeigt, werden für die Orientierung $H \perp ab$ unterhalb von $T = 100 \text{ K}$ deutliche Abweichungen vom Curie-Weiss-Verhalten gefunden. Weiter werden $\Theta_{\parallel} = 6,6 \text{ K}$ für $H \parallel ab$ und $\Theta_{\perp} = -9,6 \text{ K}$ für $H \perp ab$ bestimmt.

Cho et al.[63] bestimmten anhand vergleichbarer Messungen an $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen ($x = 0,024; 1$) die Austauschkopplungskonstanten in diesem System. Die angegebenen Werte

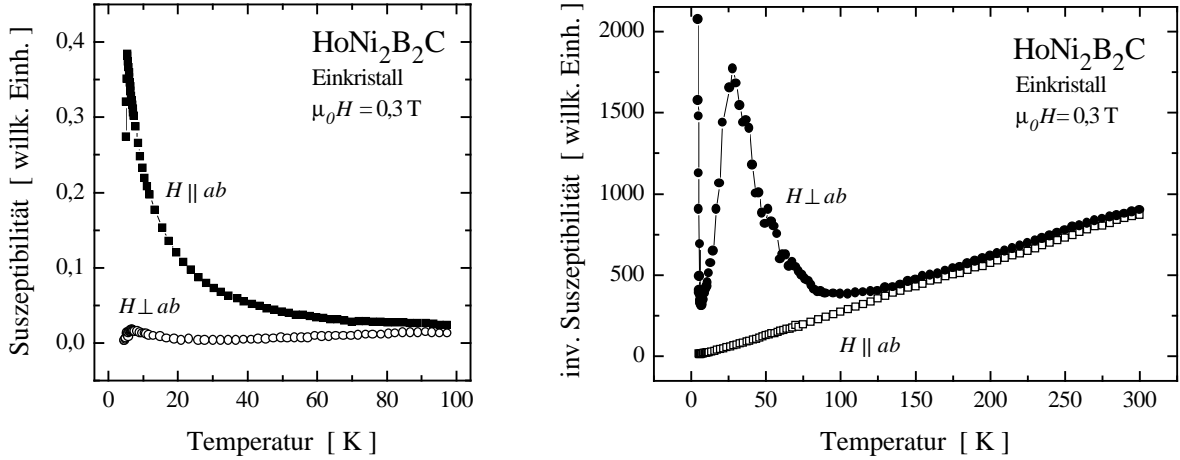


Abbildung 6.3: Wechselfeldsuszeptibilität eines $HoNi_2B_2C$ Einkristalls in einem Feld von $\mu_0 H = 0,3$ T parallel (■) und senkrecht (○) zur ab -Ebene (links) und inverse Suszeptibilität parallel (□) und senkrecht (●) zur ab -Ebene (rechts).

zeigen, daß die Austauschwechselwirkung zwischen den Ho^{3+} -Ionen in der ab -Ebene wesentlich stärker als senkrecht dazu und positiv ist. Dies stimmt mit Neutronenbeugungsexperimenten gut überein, durch die nachgewiesen werden konnte, daß die magnetischen Momente in $HoNi_2B_2C$ in den ab -Ebenen ferromagnetisch ordnen[20,32].

6.4 Besonderheiten von $YbNi_2B_2C$ und $PrNi_2B_2C$

Das Schwere-Fermionensystem $YbNi_2B_2C$

$YbNi_2B_2C$ zeigt oberhalb von $T = 0,35$ K keine Anzeichen von Supraleitung und magnetischer Ordnung[99], obwohl aufgrund der de Gennes-Skalierung eine supraleitende Übergangstemperatur in der Größenordnung von $T_c \simeq 12$ K zu erwarten wäre. In $YbNi_2B_2C$ wird Schweres-Fermionenverhalten nachgewiesen[34], welches für die starke Unterdrückung der Supraleitung verantwortlich gemacht wird. Aus der inversen Suszeptibilität läßt sich gemäß des Curie-Weiss-Gesetzes im Temperaturbereich zwischen 100 K und 300 K das effektive magnetische Moment bestimmen. Dieses beträgt $\mu_{eff} = (4.3 \pm 0.2)\mu_B$ und entspricht etwa dem Wert für ein freies Yb^{3+} -Ion ($4,53\mu_B$). Aus Messungen der spezifischen Wärme[34,99] konnte die Sommerfeldkonstante γ bestimmt werden. Diese gibt den elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme an und liegt für $YbNi_2B_2C$ bei $\sim 200 \dots 500$ mJ/molK². Dieser Wert ist wesentlich größer als der üblicher Metalle oder der isostrukturellen und nichtmagnetischen $LaNi_2B_2C$ -Verbindung[34]. Aufgrund des anomalen Temperaturverlaufes der spezifischen Wärme konnte die Kondo-Temperatur $T_K \simeq 10$ K bestimmt werden[99,13].

Ausgehend von diesen bekannten Ergebnissen wurden inelastische Neutronenbeugungsexperimente an $YbNi_2B_2C$ -Pulverproben am ILL Grenoble an den Instrumenten IN5 und IN6, sowie am IPNS Argonne an dem Instrument LRMECS in Zusammenarbeit mit C. Sierks (TU Dresden) durchgeführt. Hierbei wurde bei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen $T = 1,5$ K und 300 K und mit verschiedenen Einfallsenergien von $E = 3,15$ meV (ILL); 20 meV und 60 meV (LRMECS) experimentiert. In Abbildung 6.4 ist der niederenergetische Teil (≤ 2 meV)

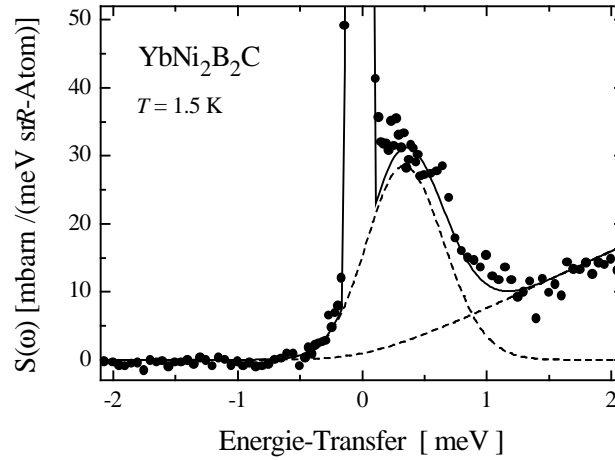


Abbildung 6.4: Hochauflöstes Neutronenspektrum von $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei einer Temperatur von $T = 1,5$ K. Die Einfallenergie beträgt $3,15$ meV. Die ausgezogene Linie enthält den elastischen Beitrag und die gestrichelt dargestellten Linien enthalten inelastische Beiträge.

des magnetischen Anregungsspektrums von $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei $T = 1,5$ K gezeigt.

Neben der inkohärenten und nichtmagnetischen elastischen Streuung konnte inelastische Streuung mit positivem Energieübertrag nachgewiesen werden. Die inelastische Streuung besteht aus zwei Beiträgen, die in Abbildung 6.4 gestrichelt eingezeichnet sind. Diese kennzeichnen zum einen einen Beitrag bei $0,34$ meV mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von $0,62$ meV und zum anderen einen strukturierten Untergrund, der mit zunehmenden Energieübertrag größer wird. Der inelastische Beitrag bei $0,34$ meV entwickelt sich mit zunehmender Temperatur zu einer quasielastischen Linie, wobei die Halbwertsbreite mit steigender Temperatur zunimmt und in Tabelle 6.1 angegeben ist.

Halbwertsbreite [meV]	T [K]
0,62	1,5
0,66	5
0,80	50
1,04	150

Tabelle 6.1: Halbwertsbreite des inelastischen (FWHM, $T = 1,5$ K) beziehungsweise der quasielastischen (HWHM, $T = 5 \dots 150$ K) Beiträge bei $0,34$ meV in Abhängigkeit von der Temperatur.

Im Gegensatz zum inelastischen Beitrag verhält sich der Beitrag, der dem elastischen Anteil des Spektrums entspricht, nahezu unabhängig von der Temperatur. Der magnetische Anteil der Neutronenspektren läßt Rückschlüsse auf die Kondo-Temperatur zu. Durch Extrapolation der Halbwertsbreite (HWHM) des quasielastischen Beitrags, wie sie in Abhängigkeit von der Temperatur in Tabelle 6.1 angegeben ist, läßt sich eine Halbwertsbreite von $0,33$ meV für $T = 0$ K ermitteln. Aus diesem Wert konnte eine Kondo Temperatur von $T_K = 3,8$ K bestimmt werden[100].

$\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, ein weiteres Schweres-Fermionensystem?

Im Gegensatz zu $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$, dessen Eigenschaften schon seit längerem bekannt sind, gibt es für die $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung bisher kaum Untersuchungen. Bekannt ist lediglich das Auftreten von antiferromagnetischer Ordnung bei $T_N = 4,3 \text{ K}$ [25]. Dieses interessante System wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht. Dabei wurde keine Supraleitung gefunden, obwohl aufgrund der de Gennes-Skalierung eine supraleitende Übergangstemperatur von $T_c \sim 6 \text{ K}$ zu erwarten wäre. Das Fehlen von Supraleitung in $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ läßt sich weder durch eine verminderte Zustandsdichte an der Fermikante, noch durch das Fehlen der weichen Moden im Phononenspektrum erklären[101], die als mögliche Ursachen in Frage kämen, sondern beruht offenbar auf der starken Hybridisierung zwischen den Leitungselektronen und den $\text{Pr}(4f)$ -Zuständen. Der Temperaturverlauf des Widerstandes von $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Temperaturbereich $100 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ entspricht eher dem der supraleitenden Verbindungen $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ oder $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, als dem des nicht-supraleitenden $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Diese Temperaturverläufe sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Um die vier Kurven besser vergleichen zu können, wurden die Widerstände auf den Widerstandswert ρ_{300} bei $T = 300 \text{ K}$ normiert. Hierdurch werden die Verläufe von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ praktisch ununterscheidbar, was aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften dieser Verbindungen plausibel ist.

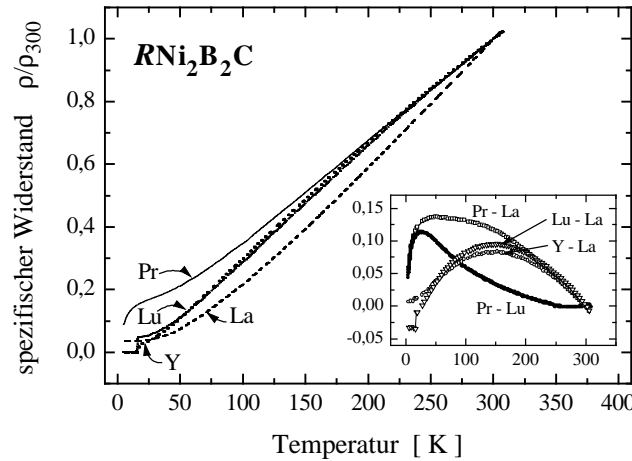


Abbildung 6.5: Auf $\rho_{T=300 \text{ K}}$ normierte Widerstandsverläufe in Abhängigkeit von der Temperatur von $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ $R = \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}$ und Pr . Im Teilbild sind ausgewählte Differenzen dieser Verläufe dargestellt.

Die $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Pr}, \text{Lu}$ und Y weisen eine negative Krümmung für ihren Widerstandsverlauf bei hohen Temperaturen auf, während der Temperaturverlauf der $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung eine positive Krümmung zeigt, der mit dem Fehlen der weichen Phononen erklärt wird[101]. Im Teilbild von Abbildung 6.5 sind Differenzen der Widerstandsverläufe abgebildet, wodurch gekrümmte Verläufe deutlich ersichtlich werden, die mit dem Phononenanteil korreliert sind. In der Differenzkurve zwischen $R = \text{La}$ und Pr ist dieser Anteil der Phononen ersichtlich, welcher auf die Existenz der weichen Phononenmoden in $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen hinweist. In der Differenzkurve $\text{Pr}-\text{Lu}$ verschwindet der Phononenanteil, wohingegen im unteren Temperaturbereich die Differenzkurve stark ansteigt. Dieser Anstieg resultiert aus dem qualitativ anderen Verlauf der $R(T)$ -Kurve von $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$. In $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurde ebenfalls ein solcher $R(T)$ -Verlauf beobachtet[99], der mit dem Schweren-Fermionenverhalten in dieser Verbindung

in Zusammenhang gebracht wird. Daher liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ um ein weiteres Schweres-Fermionensystem handelt.

Mittels Messungen der spezifischen Wärme können Übergänge zu Schwerem-Fermionenverhalten detektiert werden. In Abbildung 6.6 ist die spezifische Wärme von $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Yb}$ [99] und Pr dargestellt.

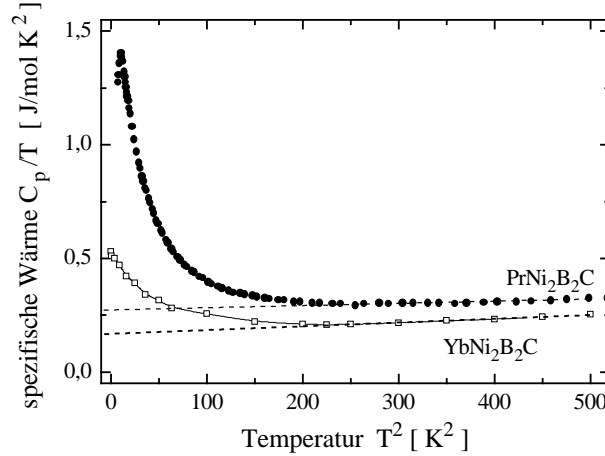


Abbildung 6.6: Spezifische Wärme von $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [99] und $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen.

Wie schon für $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ berichtet[99], weist auch die $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung einen deutlich erhöhten Sommerfeldkoeffizienten auf. Dieser wird aus dem Verlauf von $C_P/T(T^2)$ ermittelt und anhand des Verlaufes für Temperaturen $T^2 > 200 \text{ K}^2$ zu $\gamma \simeq 300 \text{ mJ/mol K}^2$ bestimmt. Dieser Wert kann als eine untere Grenze angesehen werden, da Werte für $T^2 < 200 \text{ K}^2$, die vom linearen Verlauf abweichen, nicht berücksichtigt werden, obwohl die magnetische Ordnung bei diesen Temperaturen ($T \simeq 14 \text{ K}$) nicht nachweisbar ist. Mittels elastischer Neutronenstreuung konnte magnetische Ordnung lediglich unter $T = 4,3 \text{ K}$ nachgewiesen werden. Die Zunahme des γ -Wertes bei tiefen Temperaturen ist jedoch nicht eindeutig nachweisbar, da die antiferromagnetische Ordnung andere Effekte überlagert. Durch zukünftige Messungen bei tiefsten Temperaturen oder im Magnetfeld sollte diese offene Frage beantwortbar sein. Der Kristallfeldbeitrag zur spezifischen Wärme kann nicht angegeben werden. Allerdings beträgt der Sommerfeldkoeffizient von ebenfalls antiferromagnetisch ordnendem $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_N \simeq 6,5 \text{ K}$) lediglich $\gamma = 110 \text{ mJ/mol K}^2$ [102], wodurch es unwahrscheinlich ist, daß der gesamte Beitrag zu spezifischen Wärme in $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ nur auf das Kristallfeld zurückzuführen ist.

Kapitel 7

Supraleitung und Magnetismus in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

An $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen kann die Korrelation von Supraleitung und Magnetismus sehr gut untersucht werden. Dies ist nicht zuletzt darin begründet, daß in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ die Supraleitung und die magnetische Ordnung in etwa demselben Temperaturbereich einsetzen. Ganz augenscheinlich wirkt sich diese Korrelation im sogenannten *reentrant*-Verhalten aus, wobei die Supraleitung in einem relativ engen Temperaturintervall durch das Auftreten der magnetischen Ordnung gestört wird. Dabei kann der normalleitende Zustand in diesem Temperaturintervall ganz oder teilweise erzwungen werden. Abbildung 7.1 zeigt als Beispiel die bei verschiedenen Magnetfeldern gemessenen Widerstand-Temperaturkurven einer polykristallinen $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe.

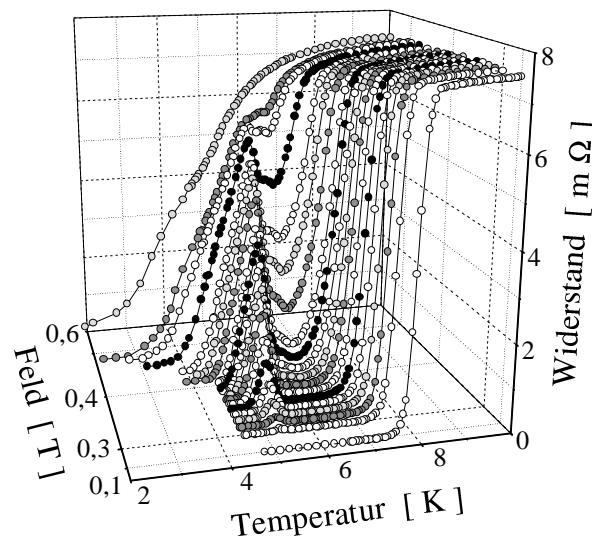


Abbildung 7.1: Widerstand einer $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und dem äußeren Magnetfeld.

Im Nullfeld wird $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei $T_c = 8,5$ K supraleitend, das heißt der Widerstand verschwindet unterhalb dieser Temperatur und bleibt Null bei allen Temperaturen $T < T_c$. Durch Anlegen

eines Feldes $\mu_0 H = 0,11$ T setzt die Supraleitung bei einer etwas niedrigeren Temperatur von $T_c = 7,8$ K ein. Diese geringfügige Verschiebung von T_c bewirkt, daß die Differenz der Gibbs-schen freien Enthalpie zwischen supraleitenden und normalleitenden Zustand, die als Maß für die Stabilität des supraleitenden Zustandes angesehen werden kann, bei einer bestimmten Temperatur ($T < T_c$) kleiner wird und der supraleitende Zustand durch eine magnetische Ordnung leichter geschwächt werden kann. Schließlich führt dies zur Ausbildung der für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ typischen Anomalie, dem *reentrant*-Verhalten. Offensichtlich verstärkt die mit wachsenden Feldern geringer werdende Differenz zwischen supraleitender und magnetischer Ordnungstemperatur diese Anomalie, wobei gleichzeitig auch das Minimum des Widerstandes angehoben wird, welches sich oberhalb des Widerstandsmaximums ausbildet. Das *reentrant*-Verhalten wird in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen auch im Nullfeld beobachtet, wenn die supraleitende Übergangstemperatur nicht durch ein äußeres Feld, sondern durch geringfügige Stöchiometrieabweichungen[15] oder durch partielle Substitution des Ho^{3+} -Ions durch ein anderes R^{3+} -Ion herabgesenkt wird. Bisher wird kontrovers diskutiert, welche der drei magnetischen Strukturen in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (s. Abb. 2.3, S. 7) für dieses *reentrant*-Verhalten verantwortlich ist. Bei der Klärung dieser Frage erwiesen sich die $\text{Ho}_x R'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen als besonders hilfreich, um einen Zusammenhang zwischen *reentrant*-Verhalten und magnetischer Ordnung herzustellen, der im Kapitel 8 ausführlich diskutiert wird.

7.1 *Reentrant*-Verhalten und $H_{c2}(T)$ in $\text{Ho}_x R'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$

Es wurden $\text{Ho}_x R'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}$ und Sc hergestellt. In diesen Verbindungen wird bei hoher Ho-Konzentration x ein *reentrant*-Verhalten beobachtet, welches am stärksten ausgeprägt ist, wenn die supraleitende Übergangstemperatur nur knapp oberhalb des Temperaturbereichs des *reentrant*-Verhaltens liegt. Im Folgenden wird dieser Zusammenhang beispielhaft an $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen diskutiert. In Abbildung 7.2 sind die supraleitenden Übergangskurven für eine $\text{Ho}_{0,95}\text{Lu}_{0,05}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe gezeigt.

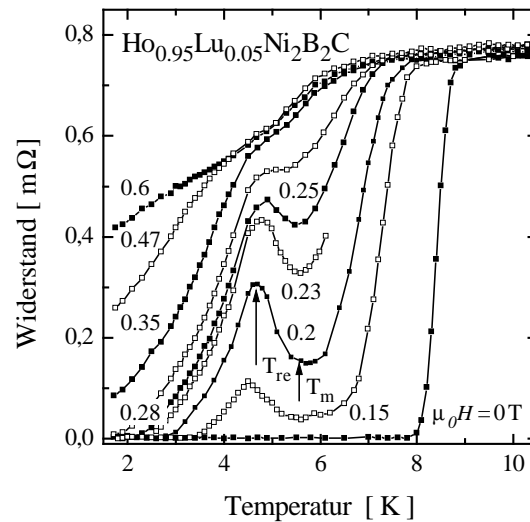


Abbildung 7.2: Feld- und Temperaturabhängigkeit des Widerstandes einer $\text{Ho}_{0,95}\text{Lu}_{0,05}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe. T_m und T_{re} kennzeichnen das Minimum und das Maximum des *reentrant*-Verhaltens der Verbindung im Bereich $0,15 \text{ T} \leq \mu_0 H < 0,35 \text{ T}$.

Bei angelegtem Feld wird die Verbindung bei kleineren Temperaturen supraleitend und hat bei $T_m = 5,5$ K ein Minimum und ein lokales Maximum in der $R(T)$ Kurve bei $T_{re} = 4,5$ K. Das *reentrant*-Verhalten hat unmittelbare Auswirkungen auf das obere kritische Feld, welches durch die 50 %-Werte des supraleitenden Übergangs in den $R(T)$ -Kurven ermittelt wird. Das obere kritische Feld verschiedener $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ist in Abbildung 7.3 dargestellt.

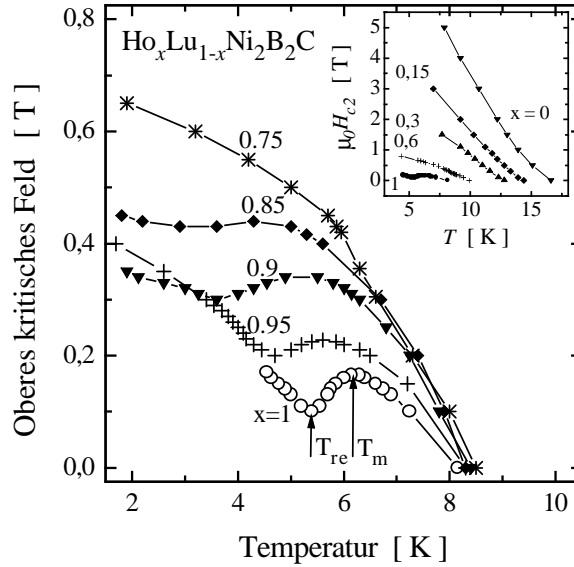


Abbildung 7.3: Oberes kritisches Feld von $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit unterschiedlicher Ho-Konzentration x . T_m und T_{re} kennzeichnen das Einsetzen und das Maximum des *reentrant*-Verhaltens exemplarisch für die $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung.

In den $H_{c2}(T)$ -Kurven treten Anomalien auf, die direkt aus dem *reentrant*-Verhalten resultieren. Mit abnehmender Temperatur nimmt das obere kritische Feld zunächst zu und bildet an der Temperatur, an der das *reentrant*-Verhalten einsetzt, ein lokales Maximum aus. Die $H_{c2}(T)$ -Kurve zeigt bei maximaler Ausbildung des *reentrant*-Verhaltens in der $R(T)$ -Abhängigkeit ein lokales Minimum und wächst mit fallender Temperatur wieder an. Das *reentrant*-Verhalten ist für die $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im Konzentrationsbereich $0,85 < x \leq 1$ beobachtbar, wobei das Minimum in der $H_{c2}(T)$ -Kurve mit abnehmender Ho-Konzentration nicht nur zu kleineren Temperaturen verschoben wird, sondern breiter wird und immer schwächer ausgeprägt ist. Das *reentrant*-Verhalten wird damit in dem Konzentrationsbereich beobachtet, in dem die supraleitende Übergangstemperatur nahezu die gleichen Werte aufweist (s. Abb. 5.2 und 7.3). Obwohl die $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im Konzentrationsbereich $0,75 < x \leq 1$ nahezu die gleiche Übergangstemperatur aufweisen, wie schon in der $T_c(x)$ -Abhängigkeit gezeigt wurde (s. Abb. 5.2, S. 46), wird mit abnehmender Ho-Konzentration ein größeres oberes kritisches Feld beobachtet. Mit weiter abnehmender Ho-Konzentration erhöht sich T_c und damit verschwinden die mit dem *reentrant*-Verhalten verbundenen Besonderheiten. Für Ho-Konzentrationen $x < 0,3$ wird zudem eine positive Krümmung von $H_{c2}(T)$ nahe T_c beobachtet, wie es im Teilbild von Abbildung 7.3 dargestellt ist.

7.2 Anisotropie des *reentrant*-Verhaltens von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Die Suszeptibilität eines aus der Schmelzlösung gezüchteten $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalls wurde in verschiedenen Feldern gemessen, wobei die Felder senkrecht beziehungsweise parallel zur ab -Ebene orientiert waren. In Abbildung 7.4 ist die Suszeptibilität dieses $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalls in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Magnetfeld für diese beiden Orientierungen des Magnetfeldes dargestellt.

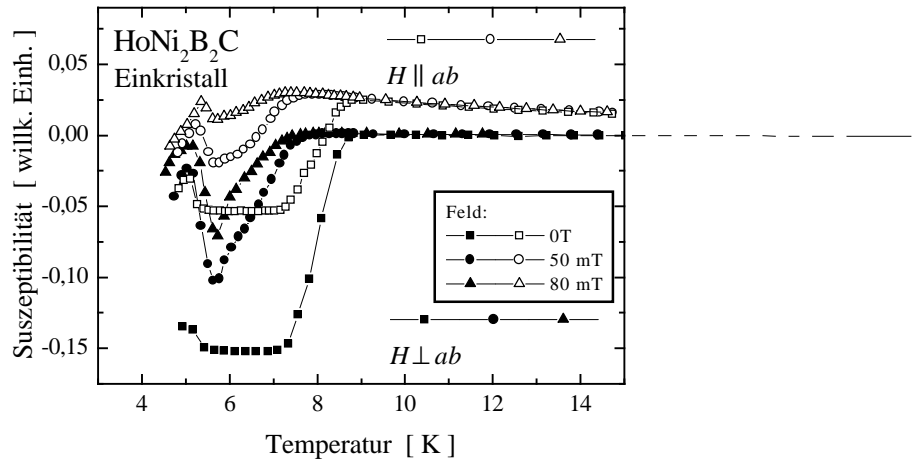


Abbildung 7.4: Wechselfeldsuszeptibilität eines $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalls in kleinen Feldern ($\mu_0 H = 0 \text{ mT}$; 50 mT und 80 mT) mit H parallel zur ab -Ebene (offene Symbole) und H senkrecht zur ab -Ebene (geschlossene Symbole).

Die Suszeptibilität hat im supraleitenden Zustand für Felder parallel zur ab -Ebene ($H \parallel ab$) niedrigere Absolutwerte verglichen mit der Feldorientierung senkrecht zur ab -Ebene ($H \perp ab$). Gleichzeitig liefert die Anordnung $H \parallel ab$ im normalleitenden Zustand größere paramagnetische Signale. Dieser Sachverhalt wurde bereits in Abschnitt 6.3 diskutiert und dadurch erklärt, daß die Momente der Ho^{3+} -Ionen im paramagnetischen Zustand durch das Kristallfeld in die ab -Ebene gedreht werden (s. Abb. 6.3; S. 52). Der supraleitende Übergang wird für $H \parallel ab$ stark durch die antiferromagnetische Ordnung ($T_N \simeq 8,5 \text{ K}$) beeinflusst, so daß sich niedrigere Absolutwerte der Suszeptibilität und geringere Höhen der *reentrant*-Maxima ergeben, verglichen mit $H \perp ab$. Mit zunehmendem äußeren Feld erhöht sich die Temperatur des *reentrant*-Maximums um etwa $0,2 \text{ K}$, was durch Widerstandsmessungen bestätigt ist (s. Abb. 7.5, S. 60).

In Abbildung 7.5 ist die Abhängigkeit des Widerstandes des $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalls vom äußeren Magnetfeld und der Temperatur gezeigt, wobei wieder zwei Orientierungen des Feldes realisiert wurden.

Für diese Messungen wurden die Strom- und Spannungskontakte in der ab -Ebene und stets senkrecht zur Feldrichtung angeordnet. Auch hier wird ein *reentrant*-Verhalten erst nach Anlegen eines äußeren Feldes beobachtet. Die Feldkonstellation $H \parallel ab$ führt schon für kleine Felder ($0 \text{ T} < \mu_0 H < 0,1 \text{ T}$) zu einer Anhebung des Widerstandes im unteren Temperaturbereich des supraleitenden Übergangs und ab einem Feld von $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$ ist ein einsetzendes *reentrant*-Verhalten zu erkennen. Der Trend, daß kleine Felder in der ab -Ebene die Supraleitung empfindlich stören, läßt sich auch wie folgt beobachten: Es genügen für $H \parallel ab$ kleinere Felder ($\mu_0 H > 0,21 \text{ T}$), um die Supraleitung bei $T = 6 \text{ K}$ zu unterdrücken, als für $H \perp ab$

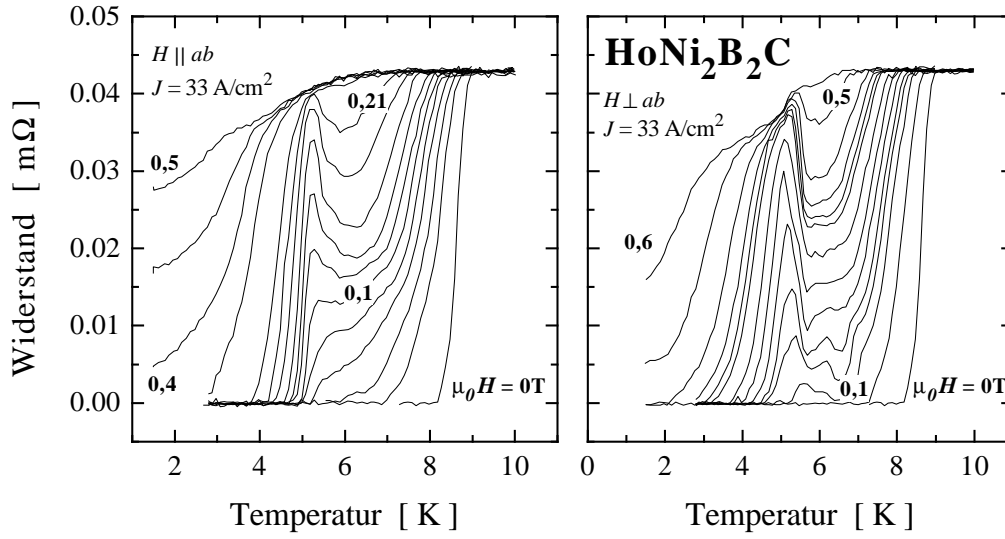


Abbildung 7.5: Abhängigkeit des Widerstandes eines $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalls vom äußeren Magnetfeld, dessen Orientierung und der Temperatur im Temperaturbereich des *reentrant*-Verhaltens. ($\mu_0 H [\text{T}] \parallel ab = 0; 0,03; 0,05; 0,07; 0,085; 0,1; 0,115; 0,13; 0,15; 0,18; 0,21; 0,25; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5$ $\mu_0 H [\text{T}] \perp ab = 0; 0,05; 0,1; 0,13; 0,15; 0,18; 0,21; 0,25; 0,3; 0,32; 0,35; 0,4; 0,5; 0,6$)

($\mu_0 H > 0,5 \text{ T}$). Dies gilt für alle Temperaturen unterhalb des supraleitenden Übergangs, ist jedoch für den Temperaturbereich zwischen *reentrant*-Maximum und T_c am deutlichsten ausgeprägt. Aufgrund der starken Abschwächung der Supraleitung für $H \parallel ab$ fällt der Widerstand für $H \parallel ab$ für kleiner werdende Temperaturen unterhalb des *reentrant*-Maximums steiler ab als für $H \perp ab$, was sich in einem insgesamt schmalen *reentrant*-Maximum für $H \parallel ab$ äußert. Bei Feldern $\mu_0 H > 0,2 \text{ T}$ wird das *reentrant*-Maximum zu höheren Temperaturen verschoben. Für $H \perp ab$ wurde bei $\mu_0 H = 0,5 \text{ T}$ eine Verschiebung um circa $0,2 \text{ K}$ beobachtet. Dieses Verhalten wurde durch Suszeptibilitätsmessungen bestätigt (s. Abb. 7.4, S. 59).

Kapitel 8

Neutronenbeugung

Die im Folgenden vorgestellten Neutronenbeugungsexperimente wurden an unterschiedlichen Geräten der Großforschungseinrichtungen Institut M. v. Laue - P. Langevin (ILL Grenoble) und Hahn-Meitner-Institut (HMI Berlin) in Zusammenarbeit mit A. Kreyßig (TU Dresden) durchgeführt.

Die Proben werden analog zur Präparation für Röntgenmessungen zu Pulver mit einer Korngröße zwischen $5\mu m$ und $60\mu m$ zermahlen. Die einzelnen Proben, welche typischerweise eine Masse von 5 g aufweisen, werden in einen Vanadiumzylinder gefüllt, der zusammen mit der Probe in das Streuzentrum der jeweiligen Geräte gebracht wird. Vanadium erzeugt bei Neutronenstreuexperimenten lediglich einen inkohärenten Untergrund und eignet sich daher hervorragend als Kontainermaterial, da keine zusätzlichen Reflexe im Diffraktogramm auftreten.

8.1 Magnetoelastische Effekte

Aufgrund von magnetischer Ordnung ändert sich die Kristallstruktur einiger RNi_2B_2C -Verbindungen. Gasser et al.[103] wiesen eine Verzerrung von tetragonaler zu orthorhombischer Symmetrie an $DyNi_2B_2C$ nach. Das Gitter wird bei einsetzender antiferromagnetischer Ordnung mit c -kommensurabler Struktur in $[110]$ -Richtung verzerrt. Durch eigene Neutronenbeugungsexperimente am hochauflösenden Multidetektor-Instrument D2B am ILL wurde die orthorhombische Verzerrung an $DyNi_2B_2C$ -Verbindungen bestätigt. Zusätzlich konnte diese orthorhombische Verzerrung unter anderen an der $HoNi_2B_2C$ -Verbindung unterhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur nachgewiesen werden. Die Messungen schließen einen Winkelbereich von 160° in 2Θ ein und wurden mit einem Graphitmonochromator ($\lambda = 0,25$ nm) sowie mit aufsteigender Temperatur im Bereich $1,5 < T < 15$ K durchgeführt.

Im unteren Teil von Abbildung 8.1 sind typische Neutronendiffraktogramme von $HoNi_2B_2C$ bei tiefen Temperaturen gezeigt. Im vorderen Winkelbereich, der im oberen linken Teilbild vergrößert dargestellt ist, sind die charakteristischen Reflexe der drei bereits in Kapitel 2.1.2 beschriebenen magnetischen Strukturen gezeigt. Diese werden in den folgenden Abschnitten 8.2 - 8.4 genauer diskutiert. Im oberen rechten Teilbild ist der Winkelbereich um den (220)-Reflex bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Bei einer Temperatur von $T = 1,5$ K sind an dieser Stelle zwei Reflexe mit Positionen von $149,75^\circ$ und $150,55^\circ$ erkennbar. Diese Werte können Gitterabständen von $d_1 = 0,12949$ nm und $d_2 = 0,12924$ nm zugeordnet werden, wobei dies eine mittlere Aufspaltung des (220)-Reflexes in zwei Reflexe mit $(d_1 - d_2)/d_2 = 0,19\%$ bedeutet. Die

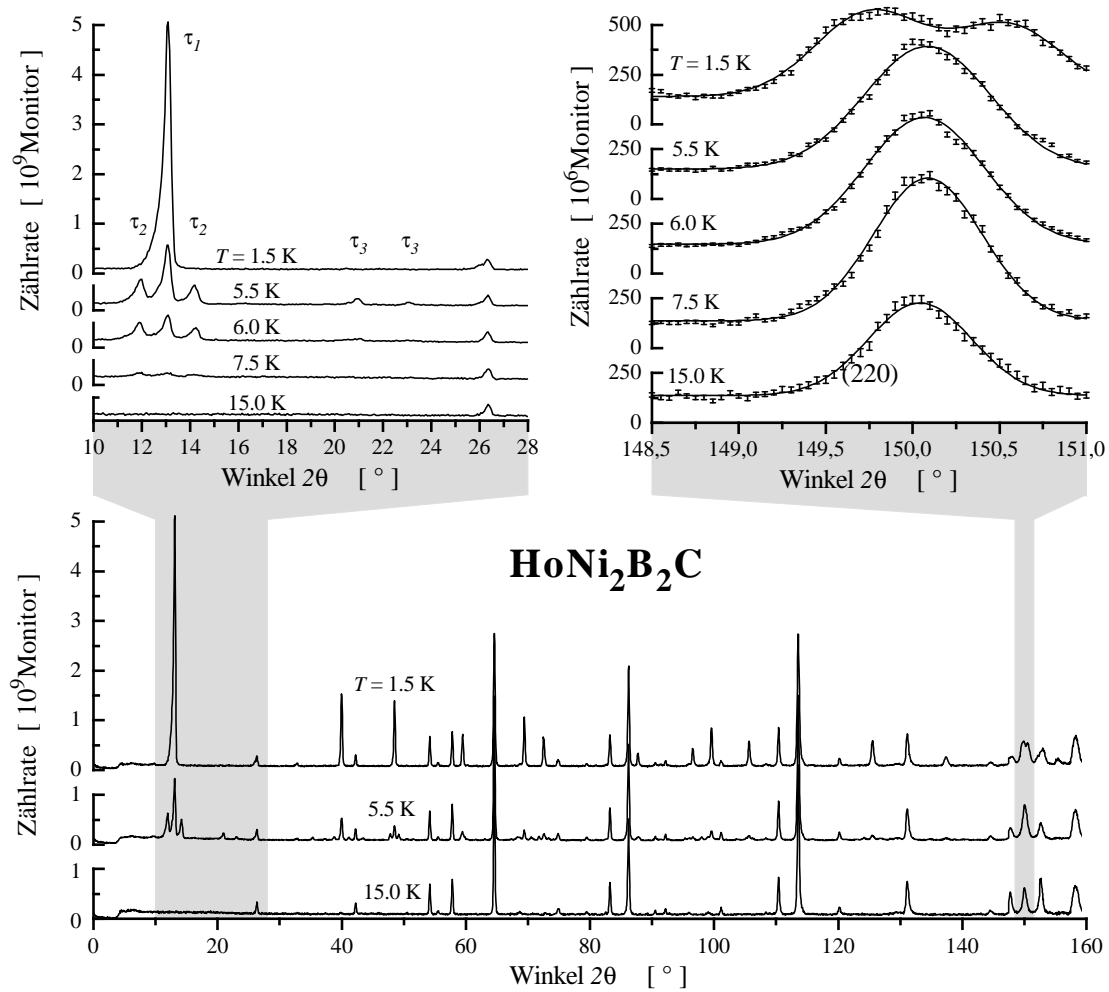


Abbildung 8.1: Neutronendiffraktogramme von HoNi₂B₂C bei verschiedenen Temperaturen. Das im unteren Teilbild gezeigte volle Spektrum wurde mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.25$ nm aufgenommen. In den oberen Teilbildern sind temperaturabhängig links im Bereich kleiner Winkel die magnetischen Strukturen (c -kommensurabel τ_1 , c -inkommensurabel τ_2 , a -inkommensurabel τ_3) und rechts die Verbreiterung, beziehungsweise Aufspaltung des (220) Reflexes dargestellt.

Halbwertsbreite (FWHM) beider Reflexe beträgt $0,74^\circ$. Für höhere Temperaturen konnte eine solche Aufspaltung nicht nachgewiesen werden, wobei die Halbwertsbreite des bei $2\Theta = 150,08^\circ$ liegenden Reflexes mit steigender Temperatur abnimmt. Für Temperaturen von $T = 5,5$ K, $6,0$ K, $7,5$ K und $15,0$ K wurden folgende Halbwertsbreiten ermittelt: $0,85^\circ$, $0,81^\circ$, $0,74^\circ$ und $0,70^\circ$. Der Ursprung der Reflexverbreiterung des (220)-Reflexes in dem Temperaturbereich, in dem sich die kommensurable c -Achsen Struktur ausbildet, kann durch diese Experimente nicht eindeutig geklärt werden, da die Auflösung nicht ausreichend ist. Nicht ganz ausschließen läßt sich die Möglichkeit, daß diese Verbreiterung auf einem Überlapp zweier Reflexe beruht, die nicht aufgelöst werden können. Dennoch läßt der Vergleich des (220)-Reflexes mit den Reflexen der kommensurablen c -Achsen Struktur auf einen kausalen Zusammenhang zwischen Existenz dieser magnetischen Struktur und der Gitterverzerrung rückschließen. Da keine Änderungen der Reflexe mit Millerschen Indizes von (h00), (001) oder (h01) in Abhängigkeit von der Temperatur

und der magnetischen Ordnung beobachtet werden, wird dieses Verhalten durch die Zerstörung der tetragonalen Gittersymmetrie in $[110]$ -Richtung erklärt. Eine Verzerrung der tetragonalen Einheitszelle entlang der $[110]$ -Richtung bricht die Symmetrie von $I 4/mmm$ zu $F mmm$. Dies ist in Abbildung 8.2 schematisch dargestellt.

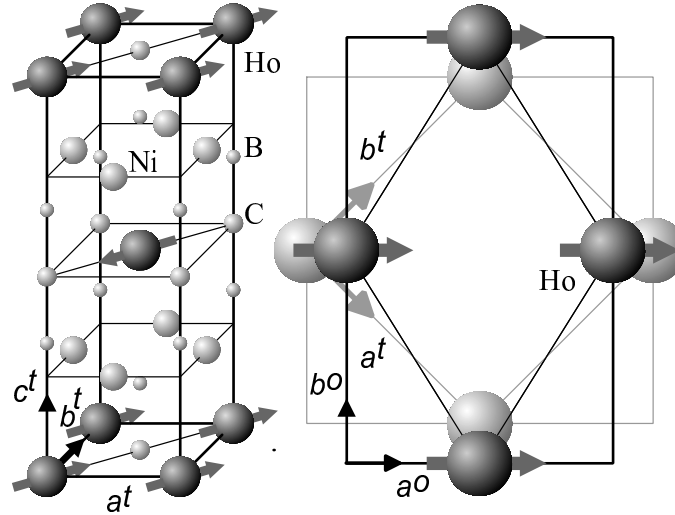


Abbildung 8.2: Kristall- und magnetische Struktur von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (links). Die Pfeile kennzeichnen die zur c -kommensurablen antiferromagnetischen Struktur gehörenden magnetischen Momente der Ho-Atome (Momente in der ab -Ebene). Im rechten Bild ist die orthorhombische Verzerrung der ab -Ebene gezeigt. Hierbei geht die ursprüngliche quadratische ($a_t b_t$) Fläche der tetragonalen Einheitszelle in die rechteckige ($a_o b_o$) der orthorhombischen über.

Die Verzerrung der ursprünglich quadratischen ($a_t b_t$) Grundfläche der tetragonalen Einheitszelle führt zu einer rechteckigen ($a_o b_o$) Grundfläche der orthorhombischen Einheitszelle. Die Grundfläche ($a_o b_o$) der orthorhombischen Einheitszelle ist doppelt so groß und um 45° gegenüber der tetragonalen gedreht.

Ob das Gitter in der Richtung, in der die Ho-Momente liegen, gedehnt oder gestaucht ist, kann aufgrund dieser Beugungsexperimente nicht geklärt werden. Durch Magnetostruktionsmessungen entlang der $[110]$ -Richtung eines $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ Einkristalls, dessen magnetische Struktur bei tiefen Temperaturen der von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gleicht, wurde beobachtet, daß durch Abkühlen des Kristalls unterhalb T_N die Momente entlang der Messrichtung ($[110]$ $[\bar{1}\bar{1}0]$), oder senkrecht dazu ($[\bar{1}10]$ und $[1\bar{1}0]$) ausgerichtet sind[104]. Würde der Einkristall bei tiefen Temperaturen einem genügend hohen Feld in $[110]$ -Richtung ausgesetzt, so würden sich die Momente ferromagnetisch in Richtung des Feldes ausrichten und eine Verkürzung des Kristalls bewirken, wie sie in Abbildung 8.2 dargestellt ist. Tatsächlich erfährt der Kristall in einem äußeren Magnetfeld von 3 T erfährt der Kristall eine Verkürzung von 0,5 % , die im feldfreien Kristall nicht vollständig zurückgeht, sondern noch 0,1 % beträgt[104]. Die Verkürzung kann dadurch erklärt werden, daß die Anzahl der magnetischen Domänen in $[110]$ -Richtung größer ist als die Anzahl senkrecht zu dieser Richtung.

8.2 Verfeinerung des magnetischen Strukturmodells

In Abbildung 8.1 wurden bereits mehrere Diffraktogramme und die darin enthaltenen magnetischen Reflexe gezeigt. Das an einer $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe bei $T = 5,5$ K gemessene Diffraktogramm ist in Abbildung 8.3 erneut abgebildet.

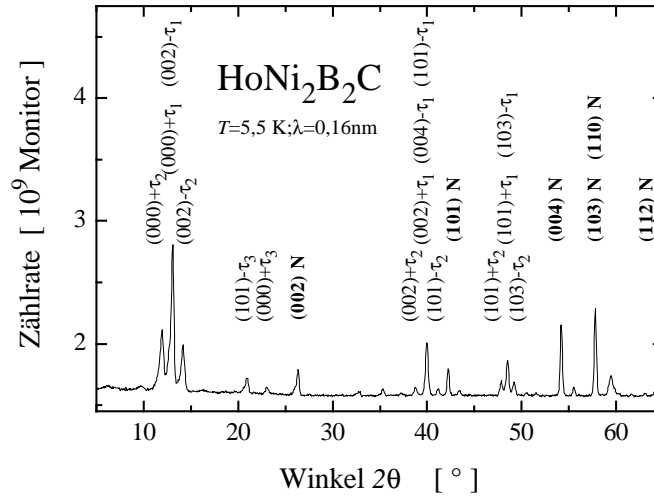


Abbildung 8.3: Neutronendiffraktogramm von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei $T = 5,5$ K. Indiziert sind die Kernreflexe (N) und die magnetischen Reflexe der drei magnetischen Strukturen anhand ihrer Propagationsvektoren.

Neben den Kernreflexen, die in Abbildung 8.3 durch ein N hinter der Indizierung gekennzeichnet sind, treten in Abhängigkeit von der Temperatur eine Reihe von magnetischen Reflexen auf. Bei der Temperatur von $T = 5,5$ K werden sämtliche in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ enthaltenen magnetischen Strukturen beobachtet. Der Temperaturverlauf der einzelnen Strukturen wird in Abschnitt 8.3 diskutiert. Zunächst wird die Lage der magnetischen Reflexe ermittelt und der Propagationsvektor der zugehörigen magnetischen Struktur in Bezug auf die Kernstruktur bestimmt. Die magnetischen Reflexe in Abbildung 8.3 sind durch die Propagationsvektoren, ausgehend von den jeweiligen Kernreflexen, gekennzeichnet. In guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen von Lynn et al.[27] wird in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen eine kommensurable antiferromagnetische Struktur mit dem Propagationsvektor $\tau_1 = (0 \ 0 \ 1)$ unterhalb von $T = 8,5$ K beobachtet. Außerdem existieren in dieser Verbindung zwei weitere, inkommensurable, Strukturen mit Propagationsvektoren $\tau_2 = (0 \ 0 \ 0,915)$ und $\tau_3 = (0,585 \ 0 \ 0)$ im Temperaturintervall $4,8 \text{ K} \leq T \leq 7 \text{ K}$. Diese drei Strukturen sind zur besseren Übersicht noch einmal in Tabelle 8.1 aufgelistet.

Struktur	Propagationsvektor	Temperaturbereich
kom. AF	$\tau_1 = (0 \ 0 \ 1)$	$T \leq 8,5 \text{ K}$
<i>c</i> -Achsen Spirale	$\tau_2 = (0 \ 0 \ 0,915)$	$4,8 \text{ K} \leq T \leq 9 \text{ K}$
<i>a</i> -Achsen moduliert	$\tau_3 = (0,585 \ 0 \ 0)$	$4,8 \text{ K} \leq T \leq 6,5 \text{ K}$

Tabelle 8.1: Magnetische Strukturen in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sowie deren Propagationsvektoren und Temperaturbereiche: kommensurable antiferromagnetische Struktur, *c*-Achsen-modulierte Spiralstruktur und *a*-Achsen-modulierte Struktur.

8.3 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Strukturen

Die Neutronenbeugungsexperimente an $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wurden zwischen $T = 1,5$ K und $T = 10$ K mit Schrittweiten von $\Delta T \simeq 0,2$ K durchgeführt. Hierdurch kann die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Strukturen nachgewiesen werden. Die integralen Intensitäten der magnetischen Reflexe wurden für je einen Reflex der magnetischen Strukturen für alle Temperaturen ausgewertet. Diese Temperaturabhängigkeiten sind exemplarisch für mehrere $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen in Abbildung 8.4 dargestellt.

Wird $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mit unmagnetischen R -Elementen ($R = \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}$) verdünnt, so nimmt die Intensität der Reflexe, die zur kommensurablen c -Struktur gehören, mit steigender Verdünnung ab, wie es in Abbildung 8.4 für $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen gezeigt ist; die Intensität ist für $x \leq 0,75$ unterhalb der Nachweisgrenze. Die inkommensurable a -Struktur (τ_3) dieser Verbindungen existiert lediglich in einem schmalen Temperaturbereich, der sich mit abnehmender Ho-Konzentration x zu tieferen Temperaturen verschiebt. Die Temperaturabhängigkeit der inkommensurablen c -Struktur verhält sich im reinen $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ qualitativ gleich wie die inkommensurable a -Struktur. Mit abnehmendem Ho-Gehalt jedoch wird dieser enge Existenzbereich zu tieferen Temperaturen erweitert. Die Intensität der inkommensurablen c -Struktur zeigt bei der $\text{Ho}_{0,95}\text{Lu}_{0,05}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung ein lokales Maximum, sie verschwindet aber nicht bei tieferen Temperaturen, sondern steigt unterhalb von $T = 4$ K wieder an. Dieses Verhalten wird für geringere Ho-Konzentrationen nicht weiter beobachtet, dort nimmt die Intensität der Struktur stetig bis zur Sättigung zu.

In $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Y}, \text{Lu}$ und La wird für große Ho-Konzentrationen ein Einfluß auf die Supraleitung beobachtet. Das in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gefundene *reentrant*-Verhalten wird mit sinkender Ho-Konzentration bei kleineren Temperaturen beobachtet. Lediglich bei $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen kann dieses *reentrant*-Verhalten nur im Konzentrationsbereich $0,93 < x < 1$ beobachtet werden, wohingegen es in den anderen $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen auch für geringere Ho-Konzentrationen beobachtet wird ($x < 0,75 \dots 1$), bis der Temperaturbereich, in dem dieses Verhalten auftritt, mit der zur Verfügung stehenden Technik nicht mehr erreicht werden kann. In Abbildung 8.4 sind die Reflexintensitäten der magnetischen Reflexe sowie das obere kritische Feld H_{c_2} von $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Ursprünglich wurde vor allem die inkommensurable Struktur mit Propagation in c -Richtung für das *reentrant*-Verhalten in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ verantwortlich gemacht[25], da die inkommensurable a -Struktur zu geringe Intensitäten aufweist, als daß man ihr einen Einfluß auf die Supraleitung zugestanden hätte. Nur diese beiden Strukturen weisen einen Verlauf der Reflexintensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur auf, der mit der Anomalie in $H_{c_2}(T)$ korrelierbar ist. Werden die einzelnen magnetischen Strukturen für sich betrachtet, so korrelieren nur die inkommensurable a -Struktur und das *reentrant*-Verhalten miteinander, was mit Hilfe der $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen gezeigt werden kann. Das *reentrant*-Verhalten, welches sich auf den $H_{c_2}(T)$ -Verlauf direkt auswirkt, wird, wie bereits erwähnt, durch geringere Ho-Konzentrationen zu tieferen Temperaturen verschoben. Bei geringeren Ho-Konzentrationen kann der ursprüngliche Gedanke[25] nicht mehr aufrecht erhalten werden, da zum Beispiel für $\text{Ho}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ die Reflexintensität der τ_1 -Struktur unter der Nachweisgrenze ist, sowohl aber die inkommensurable a -Struktur als auch das *reentrant*-Verhalten in nahezu unverminderter Stärke auftreten. Für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist das Einsetzen der τ_2 - und τ_3 -Strukturen mit der Temperatur des lokalen $H_{c_2}(T)$ -Maximums bei

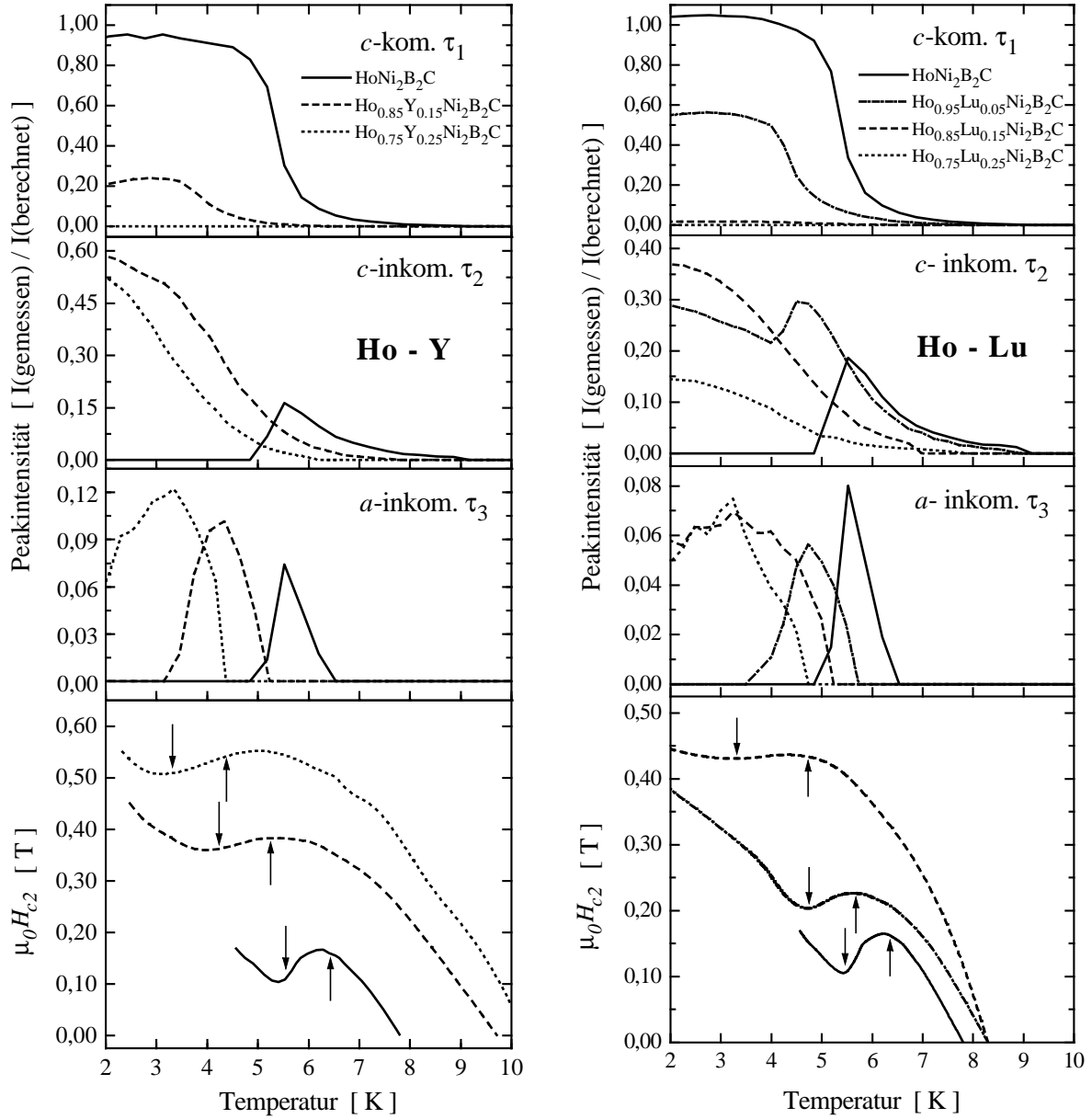


Abbildung 8.4: Temperaturabhängigkeit der in $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen gefundenen magnetischen Strukturen im Vergleich mit dem Temperaturverlauf des oberen kritischen Feldes (unterstes Bild) für verschiedene Ho-Konzentrationen x . In den drei oberen Bildern sind von oben nach unten die Reflexintensitäten von Reflexen folgender antiferromagnetischer Strukturen abgebildet: c -kommensurable τ_1 , c -inkommensurable τ_2 und a -inkommensurable τ_3 . Korrelation der inkommensurablen a -Struktur mit der Anomalie im oberen kritischen Feld, nachgewiesen durch $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen. Für die jeweiligen Verbindungen korrelieren folgende Temperaturen miteinander: Einsetzen der inkommensurablen a -Struktur mit dem relativen Maximum der $H_{c2}(T)$ -Kurve und maximale Ausprägung der inkommensurablen a -Struktur mit dem Minimum der $H_{c2}(T)$ -Kurve.

$T \simeq 6,3$ K korreliert. Des weiteren korreliert die Temperatur der Maxima der beiden Strukturen mit der Temperatur des lokalen $H_{c2}(T)$ -Minimums bei $T \simeq 5,4$ K. Für die $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $x < 1$ verändert sich der temperaturabhängige Verlauf der τ_2 -Struktur mit sinkender Ho-Konzentration dramatisch, so daß die für $x = 1$ diskutierten Zuordnungen für $x < 1$ nicht mehr beobachtet werden. Im Gegensatz dazu ändert sich der prinzipielle Temperaturverlauf der Intensität der τ_3 -Struktur für $x < 1$ nicht; es verschiebt sich nur der Temperaturbereich, innerhalb dessen die τ_3 -Struktur existiert, mit abnehmender Ho-Konzentration zu tieferen Temperaturen. Trotzdem bleiben die schon für $x = 1$ beobachteten Zuordnungen der oberen Einsatztemperatur der τ_3 -Struktur und der Temperatur des Maximums von $H_{c2}(T)$ sowie der Temperatur, bei der die τ_3 -Struktur ihr Maximum ausbildet und der Temperatur, bei der der $H_{c2}(T)$ -Verlauf ein lokales Minimum zeigt, deutlich erhalten.

Aufgrund der Reflexintensitäten kann gefolgert werden, daß die Momente der inkommensurablen a -Struktur auch eine Komponente in c -Richtung haben, wohingegen die Momente der beiden anderen Strukturen in der ab -Ebene liegen. Da die Supraleitung durch das Ni-B-Netzwerk dominiert wird und die inkommensurable a -Struktur die einzige magnetische Struktur in $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ist, die eine Moment-Komponente in Richtung der supraleitenden Schichten aufweist, ist das gefundene Ergebnis plausibel.

In $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurde ein Nesting an der Fermifläche beobachtet[35]. Durch das Nesting werden die Phononenmoden weich, haben also niedrigere Frequenzen, wodurch die Kopplung verbessert wird. In a -Richtung führt diese verbesserte Kopplung zu einem höheren Wert von $H_{c2}(T)$. Durch die Anisotropie der Fermigeschwindigkeit, der Fermifläche und des Ordnungsparameters werden Indizien gewonnen, daß es sich bei den Borkarbidern um d -Wellen Supraleiter handelt. Die Anisotropie, die mit der verbesserten Kopplung in a -Richtung in Verbindung gebracht werden kann, ist auch mit dem Nesting verbunden. Aufgrund der Struktur ist es wahrscheinlich, daß ein Nesting auch in den magnetischen $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen auftritt. Das Nesting weist einen Vektor von $0,6a^*$ auf[35]. Die in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ beobachtete inkommensurable Struktur mit Propagation in a -Richtung weist etwa den gleichen Propagationsvektor auf ($\tau_3 = (0,585 \ 0 \ 0)$) und zeigt damit auf die gleiche Stelle im reziproken Raum. Hierdurch ist die enge Verbindung von supraleitenden Eigenschaften mit der inkommensurablen Struktur mit Propagation in a -Richtung untermauert.

Von Amici et al. wurde eine theoretische Beschreibung für den anomalen Temperaturverlauf von $H_{c2}(T)$ in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ vorgeschlagen, die die τ_3 -Struktur nicht berücksichtigt[105,106]. Im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen, nur eine magnetische Struktur würde die Supraleitung beeinflussen und das *reentrant*-Verhalten hervorrufen, wird in diesem Modell die Summe beider magnetischer Strukturen mit Propagation in c -Richtung verwendet, um den $H_{c2}(T)$ -Verlauf qualitativ zu beschreiben. Die Summe der Reflexintensitäten zeigt für die $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ Proben einen Verlauf, der zu tiefen Temperaturen sättigt. Hierdurch entspricht der Temperaturbereich, in dem die Summe der Reflexintensitäten ansteigt, genau dem Existenzbereich der inkommensurablen a -Struktur. Eine entsprechende Korrelation mit dem *reentrant*-Verhalten ist demzufolge genauso möglich. Auf eine ähnliche Weise, wie der von Amici vorgeschlagenen[106], wurde bereits von Zwicknagel et al.[107] der durch antiferromagnetische Ordnung beeinflusste $H_{c2}(T)$ -Verlauf von RMO_6S_8 ($R = \text{Tb, Gd, Dy}$) erklärt. Inwiefern sogar beide Effekte, das heißt, die Existenz der τ_3 -Struktur und das Ausbilden der beiden c -Strukturen, die Ursache des *reentrant*-Verhaltens sind, kann nur durch weitere Untersuchungen endgültig geklärt werden.

Die Auswertung der magnetischen Strukturen wurde für alle untersuchten $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ($R' = \text{Y, Lu, La}$) durchgeführt, wobei ein qualitativ gleiches Bild entsteht. Die

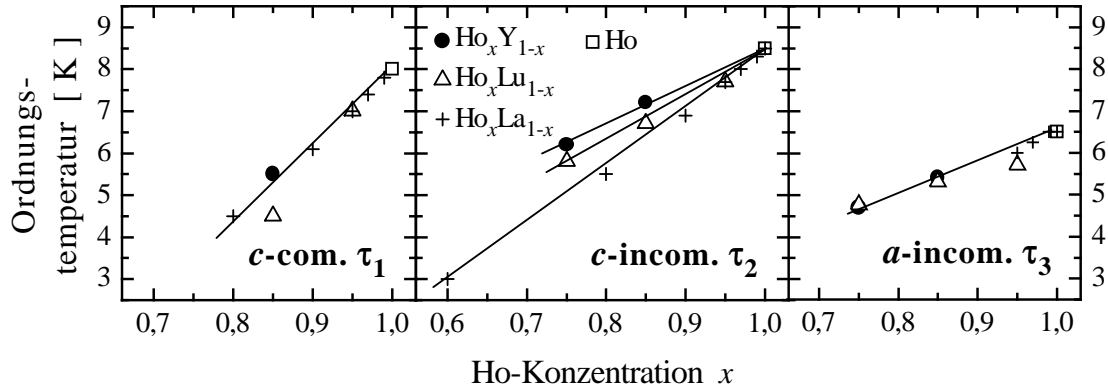


Abbildung 8.5: Magnetische Ordnungstemperaturen von verschiedenen $\text{Ho}_x R'_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen ($R' = \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}$) in Abhängigkeit von der Ho-Konzentration. Von links nach rechts sind folgende antiferromagnetische Strukturen abgebildet: c -kommensurable τ_1 , c -inkommensurable τ_2 und a -inkommensurable τ_3 .

magnetischen Ordnungstemperaturen sind in Abbildung 8.5 in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration dargestellt. Durch den Vergleich dieser drei Mischreihen können zwei Effekte, die zur Bestimmung der magnetischen Ordnungstemperatur entscheidend sind, voneinander separiert werden. Zum einen bestimmt die Konzentration der magnetischen Ho^{3+} -Ionen die magnetischen Ordnungstemperaturen und weiterhin ist die Ho-Konzentration pro Volumen von den Gitterparametern abhängig. Hierdurch werden die magnetischen Ordnungstemperaturen durch unterschiedliche Variation der Gitterparameter in den drei Mischreihen beeinflusst. In den $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ist der Gitterparameter proportional zum Ionenradius der R^{3+} -Ionen (siehe Abb. 2.2, S. 6). Deshalb wird die nun folgende Diskussion im Zusammenhang mit dem Ionenradius geführt.

Die Abhängigkeit der magnetischen Ordnungstemperaturen der $\text{Ho}_x \text{Y}_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen ist nahezu ausschließlich auf die Ho-Konzentration zurückzuführen, da Y^{3+} und Ho^{3+} nahezu den gleichen Ionenradius aufweisen. In diesem Fall wurde eine lineare Skalierung der Ordnungstemperaturen von der Konzentration beobachtet. Wird Ho in $\text{Ho}_x R'_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ durch $R = \text{La}$ ersetzt, so wird eine Expansion des Gitterparameters a und eine Kontraktion des Gitterparameters c beobachtet, wohingegen die Substitution mit $R = \text{Lu}$ zu einer umgekehrten Veränderung der Gitterparameter führt. Des weiteren werden die Gitterparameter durch die Ersetzung mit La wesentlich stärker geändert als in den anderen Fällen. Tabelle 8.2 gibt Aufschluß über die Variation der Gitterparameter:

R	$r(R^{3+})[\text{nm}]$		$a[\text{nm}]$	$c[\text{nm}]$	$\delta a[\%]$	$\delta c[\%]$
Ho	0.0894	$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	0,3517	1,0528	0	0
Y	0.0905	$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	0,3527	1,0543	0,3	1,4
Lu	0.0848	$\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$	0,3464	1,0634	-1,3	1,0
La	0.1071	$\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$	0,3795	0,9823	7,8	-6,7

Tabelle 8.2: Ionenradien r der R^{3+} -Ionen ($R = \text{Ho}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}$), Gitterparameter der zugehörigen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen und die Änderung der Gitterparameter im Vergleich zu $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Es konnte keine Auswirkung der unterschiedlichen Ionenradien der unmagnetischen R^{3+} -Ionen in $\text{Ho}_x R'_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ ($R = \text{Y, Lu, La}$) auf die Ordnungstemperatur der kommensurablen antiferromagnetischen Struktur beobachtet werden. Einheitlich nimmt die Ordnungstemperatur der kommensurablen c -Struktur mit sinkender Ho-Konzentration ab und kann für $x \leq 0,75$ nicht mehr beobachtet werden (s. linkes Teilbild von Abb. 8.5). Andererseits ist die Ordnungstemperatur der inkommensurablen c -Struktur sensitiv bezüglich der Ionenradien, insofern, als daß der Abfall der Ordnungstemperatur für kleiner werdende Ho-Konzentrationen mit zunehmender Differenz zwischen den Ionenradien Ho^{3+} und R^{3+} stärker wird. Insgesamt ist die Auswirkung der abnehmenden Ho-Konzentration auf die Ordnungstemperatur der inkommensurablen c -Struktur schwächer als auf die der kommensurablen c -Struktur. Dies äußert sich darin, daß die inkommensurable c -Struktur für Ho-Konzentrationen von $x \geq 0,6$ nachgewiesen werden kann (s. mittleres Teilbild von Abb. 8.5).

Die Ordnungstemperatur der inkommensurablen a -Struktur ist wiederum davon unabhängig, welches unmagnetische Element ($R' = \text{Y, Lu, La}$) zur Substitution in $\text{Ho}_x R'_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ verwendet wird. Für $R' = \text{Y}$ und Lu nehmen die Temperaturen, bei der die inkommensurable a -Struktur einsetzt, ihr Maximum ausbildet und unter der Nachweisgrenze liegt, mit abnehmender Ho-Konzentration ab. Die integrale Intensität des Reflexes, bei der die inkommensurable a -Struktur am stärksten ausgebildet ist, ist nahezu unabhängig von der Ho-Konzentration, wie aus Abbildung 8.4 ersichtlich ist. Im Gegensatz hierzu nimmt die Intensität der inkommensurablen a -Struktur von $\text{Ho}_x \text{La}_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen mit abnehmender Ho-Konzentration stark ab. Im linken Teilbild von Abbildung 8.6 ist die integrale Intensität der inkommensurablen a -Struktur von $\text{Ho}_x \text{La}_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen im Konzentrationsbereich $0.9 < x < 1$ bei stärkster Ausbildung der Struktur in Abhängigkeit von der Ho-Konzentration abgebildet.

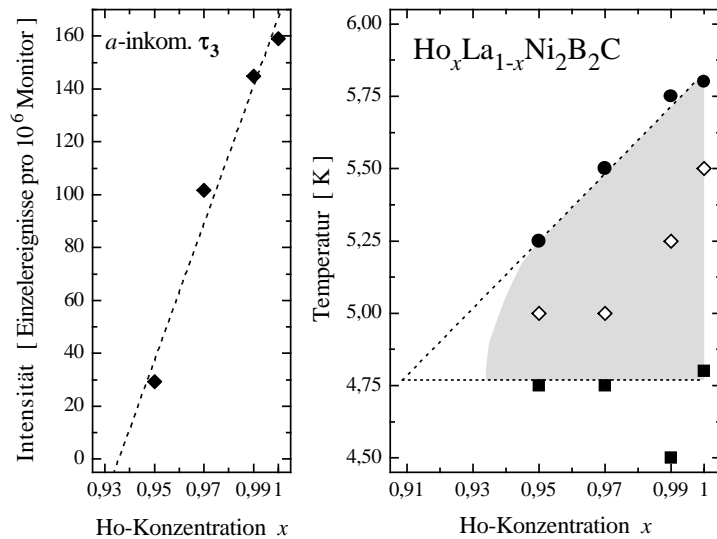


Abbildung 8.6: Maximale Intensität (links) und Existenzbereich der inkommensurablen a -Struktur (rechts) von $\text{Ho}_x \text{La}_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ in Abhängigkeit von der Ho-Konzentration. Die geschlossenen Symbole kennzeichnen die Temperatur der oberen (•) und unteren (■) Nachweisgrenze und die Rauten (◇) repräsentieren die Temperatur der maximalen Reflexintensität, die im linken Teilbild gezeigt ist.

In $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ist die Reflexintensität der inkommensurablen a -Struktur mit mehr als 7 % La bereits unter der Nachweisgrenze. Zusätzlich ist im rechten Teilbild von Abbildung 8.6 der Existenzbereich der inkommensurablen a -Struktur von $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen in Abhängigkeit von der Ho-Konzentration abgebildet. Während sich der Existenzbereich bei $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit abnehmender Ho-Konzentration zu tieferen Temperaturen verschiebt, wird für $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ein anderer Existenzbereich beobachtet. Die Temperatur der oberen Nachweisgrenze verschiebt sich wie die entsprechenden Temperaturen der $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit fallender Ho-Konzentration zu tieferen Werten. Die Temperatur der unteren Nachweisgrenze hingegen bleibt für die $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ($x = 1; 0,99; 0,97; 0,95$), bei denen diese Struktur beobachtet werden kann, konstant. Neben den Temperaturen, die die oberen und unteren Nachweisgrenzen kennzeichnen, ist im rechten Teilbild von Abbildung 8.6 die Temperatur eingezeichnet, bei der die inkommensurable a -Struktur ihre maximale Reflexintensität ausbildet. Die Reflexintensitäten der Struktur bei dieser Temperatur sind im linken Teilbild gezeigt.

Die supraleitende Übergangstemperatur wird in $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen aufgrund antiferromagnetischer Ordnung für $x < 0,95$ stark abgesenkt und liegt für $x = 0,93$ deutlich unter der magnetischen Ordnungstemperatur. Dieser Zusammenhang zwischen antiferromagnetischer Ordnung und der Unterdrückung der Supraleitung wird in Kapitel 11 ausführlich diskutiert.

8.4 Feldabhängigkeit der magnetischen Strukturen

Um die Art der durch ein äußeres Magnetfeld induzierten beziehungsweise beeinflussten langreichweitigen Ordnung von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ zu bestimmen, wurden Neutronenbeugungsexperimente am Multidetektor-Instrument E6 am HMI durchgeführt, wobei sich die Pulverprobe in einem Kryomagneteten befand. Die Experimente wurden im Winkelbereich von $2\Theta = 10^\circ$ bis 90° bei ansteigenden Temperaturen oberhalb von $T = 2$ K durchgeführt, wobei ein fokussierender Graphitmonochromator ($\lambda = 0,25$ nm) genutzt wurde. Um eine Ausrichtung der Pulverkörner im Feld zu unterbinden, wurde das Pulver in deuterierten Alkohol eingefroren und hierdurch fixiert, bevor das Feld eingeschaltet wurde. Da die Kristallite eine zufällige Orientierung aufweisen, sind die Ergebnisse der Streuexperimente in einem äußeren Feld H nur schwer interpretierbar. In dem hier vorgestellten Experiment liegt H senkrecht zur Streuebene und damit sind nur Reflexe mit einem reziproken Streuvektor q , der in der Streuebene liegt, detektierbar. Da zwei der magnetischen Phasen Propagationsvektoren τ in c -Richtung aufweisen, liegt H in der ab -Ebene der Kristallite, die zu Reflexen mit $q = (00l) \pm \tau$ und $l = 0, 2, 4, \dots$ beitragen. Ein zusätzliches Problem besteht darin, daß das Diffraktogramm über alle Richtungen von H in der ab -Ebene mittelt. Damit mittelt ein Beugungsexperiment über eine gedachte horizontale Linie des in Abbildung 8.7 dargestellten magnetischen Phasendiagramms. Dieses Phasendiagramm wurde von Rathnaya et al.[108] aufgrund von Magnetowiderstandsmessungen vorgeschlagen und von Canfield et al.[14] durch Magnetisierungsmessungen an Einkristallen verfeinert.

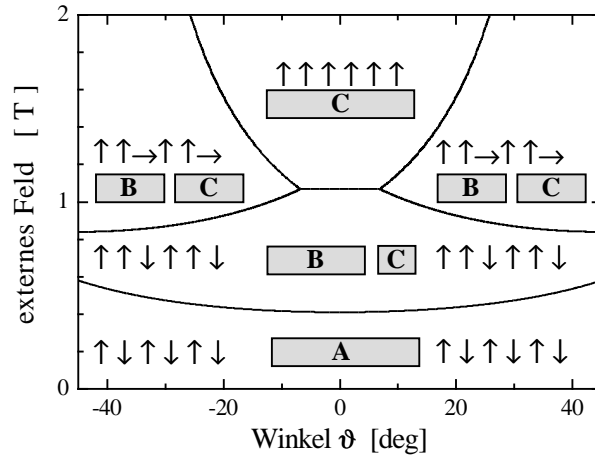


Abbildung 8.7: Magnetisches Phasendiagramm von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei $T = 2$ K [14,108]. Das äußere Magnetfeld H wirkt in der ab -Ebene unter einem Winkel ϑ bezüglich der $[110]$ -Richtung. Die Pfeile kennzeichnen die Richtungen der magnetischen Momente der Ho-Ionen in den ferromagnetisch geordneten ab -Ebenen: \uparrow für $[110]$, \downarrow für $[\bar{1}\bar{1}0]$ und \rightarrow für $[\bar{1}10]$. Die mit A, B und C gekennzeichneten grauen Balken symbolisieren die Streuintensität bei $T = 2$ K (Länge der Balken) und die Zugehörigkeit (Buchstabe) der hier gezeigten Strukturen zu den durch diese Strukturen erzeugten magnetischen Reflexe beziehungsweise deren Temperaturverläufe, die in den Abbildungen 8.8, 8.9, 8.10 und 8.11 gezeigt sind.

In Abbildung 8.8 ist ein Ausschnitt des an Pulverproben bei $T = 2$ K bestimmten Diffraktogramms für kleine Winkel in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld gezeigt. Es stellt sich heraus, daß die magnetischen Reflexe zu den durch das magnetische Phasendiagramm (s. Abb. 8.7) vorgeschlagenen Strukturen zugeordnet werden können, wobei die Zuordnung mittels der angegebenen Buchstaben erfolgt.

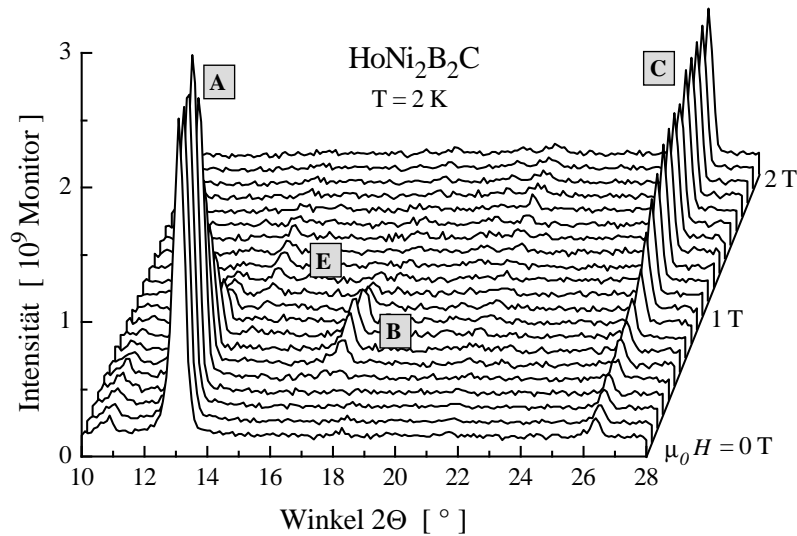


Abbildung 8.8: Neutronendiffraktogramme einer $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld bei einer Temperatur von $T = 2$ K. Drei feldinduzierte magnetische Strukturen (B, C und E) entstehen.

Der Verlauf der angepaßten Intensitäten der magnetischen Reflexe in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld H ist in Abbildung 8.9 dargestellt, sofern diese durch das in Abbildung 8.7 vorgeschlagene magnetische Phasendiagramm erklärbar sind. In den Abbildungen 8.8 und 8.9 wurden die magnetischen Reflexe und ihre zugehörigen Intensitäten mit denselben Buchstaben gekennzeichnet.

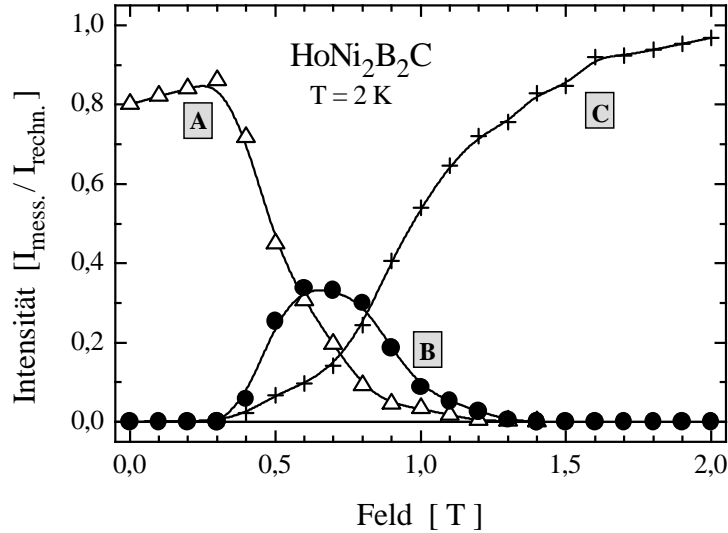


Abbildung 8.9: Feldabhängigkeit der Intensitäten ausgewählter Reflexe von drei der in Abbildung 8.8 gezeigten feldinduzierten magnetischen Strukturen bei $T = 2$ K.

Die Intensität von Reflex A, der zu der antiferromagnetischen Phase im Nullfeld gehört, nimmt mit zunehmendem Feld bei 0,4 T ab und ist bei 1 T unterhalb der Nachweisgrenze. Reflex B kann im Feldbereich zwischen 0,4 und 1,3 T beobachtet werden und kennzeichnet zwei weitere magnetische Phasen. Durch diese Beugungsexperimente können diese Phasen nicht getrennt werden, da sie sich nur in ihrem Intensitätsverhältnis unterscheiden. Ein Anwachsen der Intensität des (002)-Bragg-Reflexes kennzeichnet das Anwachsen der ferromagnetischen Komponente der Ho-Momente. Oberhalb von 0,4 T wächst Reflex C an, oberhalb von 0,8 T wird der Zuwachs steiler und bei 2 T ist eine Sättigung erreicht.

Durch diese Experimente konnte nachgewiesen werden, daß die magnetische Ordnung aller drei vorhergesagten Phasen langreichweitige Ordnung ausbildet. Die beobachteten Felder, bei denen die Strukturen ineinander übergehen, stimmen mit zwei Ausnahmen gut mit den von Canfield et al.[14] gefundenen Werten überein: Zum einen konnte Reflex A auch oberhalb von 0,6 T bis etwa zu 1 T beobachtet werden und zum anderen konnte Reflex B nicht oberhalb von 1,2 T nachgewiesen werden. Bei äußeren Magnetfeldern $0,9 < \mu_0 H < 1,6$ T können Reflexe nachgewiesen werden, die keiner der vorhergesagten Strukturen[109,14] zuzuordnen sind. Es existiert eine Struktur (E) oberhalb von 0,9 T, die damit direkt an den Feldbereich anschließt, in dem Reflex B nachgewiesen wird. Womöglich kann durch diese beiden Strukturen die zweite Abweichung vom magnetischen Phasendiagramm dahingehend erklärt werden, daß die Reflexe B und E im Phasendiagramm bisher nicht getrennt werden konnten.

Messungen bei $T = 5,5$ K zeigen im Nullfeld zusätzlich zu der kommensurablen die beiden inkommensurablen Strukturen. In den Abbildungen 8.10 und 8.11 sind analog zu der Diskussion bei $T = 2$ K Diffraktogramme von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Winkelbereich $10^\circ \leq 2\Theta \leq 28^\circ$ in Abhängigkeit

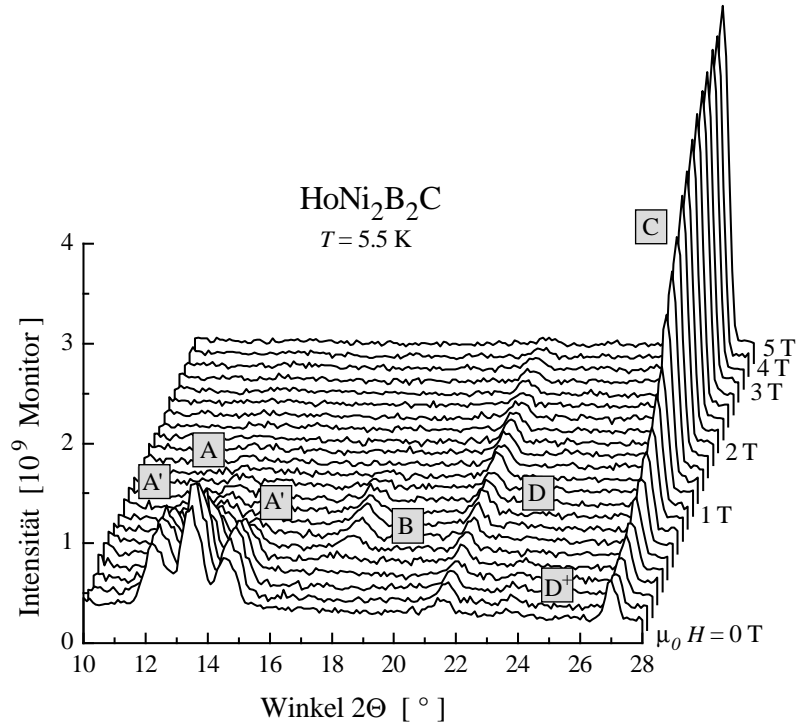


Abbildung 8.10: Neutronendiffraktogramme einer $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld bei einer Temperatur von $T = 5,5$ K. Fünf magnetische Strukturen (A, A', B, C, sowie D und D⁺) werden durch das Feld beeinflusst.

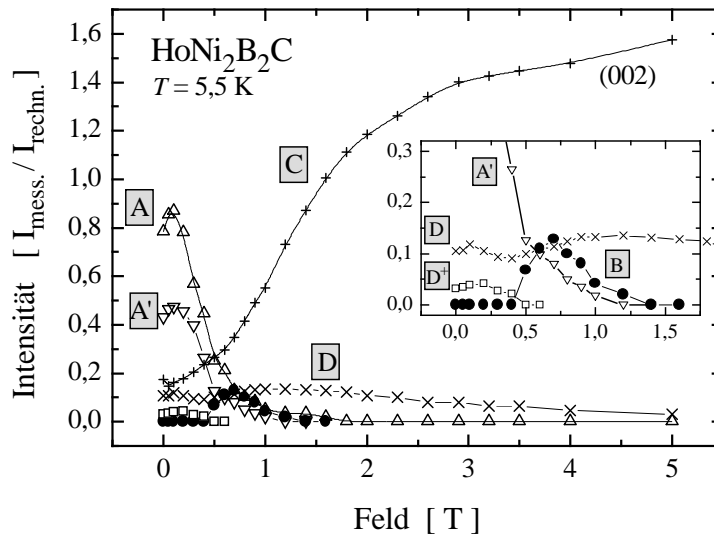


Abbildung 8.11: Feldabhängigkeit ausgewählter Reflexe der in Abbildung 8.10 gezeigten feldinduzierten magnetischen Strukturen bei $T = 5,5$ K.

vom Magnetfeld und der Verlauf der Intensitäten der magnetischen Reflexe gezeigt. Die Reflexintensitäten der beiden Strukturen mit Propagation in c -Richtung (A, A') nehmen durch

äußere Felder kleinere Werte an und sind bei 1,2 T (A') beziehungsweise 1,8 T (A) unter der Nachweisgrenze. Die zu den kommensurablen Phasen gehörenden Reflexe B und C erscheinen gleichzeitig in Feldern oberhalb von 0,4 T in gleicher Weise, wie schon im Fall von $T = 2$ K diskutiert. Die Intensität der inkommensurablen Struktur mit Propagation in a -Richtung (D und D^+) nimmt im äußeren Feld $\mu_0 H \leq 0,2$ T zunächst zu und für Felder $0,2 \text{ T} < \mu_0 H \leq 0,4$ T ab. Für größere Felder kann der Reflex D^+ nicht mehr nachgewiesen werden, obwohl die Reflexe D und D^+ zur gleichen inkommensurablen a -Struktur gehören. Die Intensität der Struktur mit Propagation in a -Richtung (D) nimmt mit steigendem Feld ($0,5 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq 1$ T) erneut zu und wird auch bei $\mu_0 H = 5$ T nachgewiesen, wobei die Intensität dieser Struktur im Feldbereich $1 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq 5$ T stetig abnimmt. Bedingt durch den Streumechanismus und die vorgegebene Meßanordnung steht das Magnetfeld für alle Reflexe der inkommensurablen a -Struktur senkrecht zur ab -Ebene, während das Magnetfeld für alle anderen Reflexe auch eine Komponente in der ab -Ebene aufweist. Inwiefern dies für den Feldverlauf der Strukturen entscheidend ist, kann nur geklärt werden, wenn zumindest eine weitere Feldkonfiguration oder ein für Neutronenmessungen geeigneter Einkristall zur Verfügung steht.

8.5 Hystereseverhalten der magnetischen Strukturen

Für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ konnte bei temperaturabhängigen Messungen nur ein sehr kleiner Unterschied zwischen auf- oder absteigender Temperatur bezüglich der magnetischen Ordnungstemperaturen und bezüglich der Reflexintensitäten der magnetischen Strukturen beobachtet werden, wie in Abbildung 8.12 gezeigt ist.

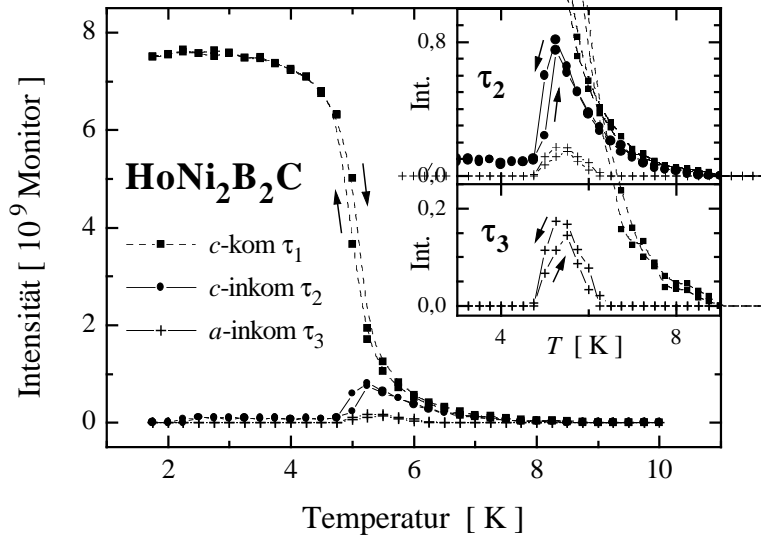


Abbildung 8.12: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Reflexe von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei auf- und absteigender Temperatur.

Das Hystereseverhalten der magnetischen Strukturen aufgrund eines äußeren Feldes wurde bei konstanter Temperatur gemessen, wobei die Probe zunächst im Nullfeld abgekühlt wurde. Bei den Messungen wurde das Magnetfeld schrittweise bis zum maximalen Wert von $\mu_0 H = 5$ T erhöht und danach wieder verringert. Bei $T = 5,5$ K konnte kein Hystereseverhalten der magnetischen Strukturen nachgewiesen werden. Bei $T = 2$ K existiert nur noch die kommensura-

ble c -Struktur, die innerhalb der Meßgenauigkeit ein schwach ausgeprägtes Hystereseverhalten aufweist. In Abbildung 8.13 ist dieses Hystereseverhalten der kommensurablen c -Struktur in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld bei $T = 2$ K und bei $T = 5,5$ K gezeigt.

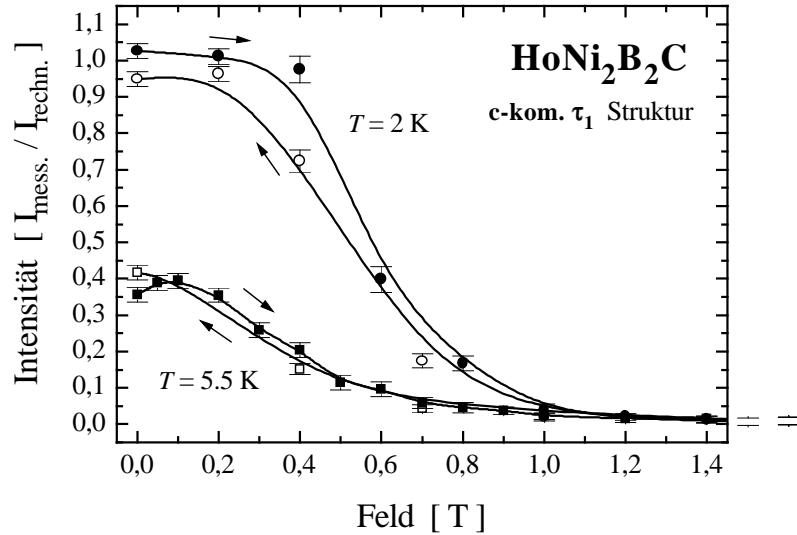


Abbildung 8.13: Feldabhängigkeit für auf- und absteigendes Feld der Reflexintensität der c -kommensurablen Struktur von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei $T = 2$ K und $T = 5,5$ K.

Aufgrund der durch ein äußeres Magnetfeld induzierten Phasenübergänge (s. Abb. 8.7) von der kommensurablen antiferromagnetischen Struktur mit $\tau_1 = (0\ 0\ 1)$ ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$) über zwei weitere antiferromagnetische Strukturen mit Propagationsvektor $\tau = (0\ 0\ 1/3)$ ($\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ und $\uparrow\uparrow\rightarrow\uparrow\uparrow\rightarrow$) zur ferromagnetischen Ordnung ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$) nimmt die Reflexintensität der kommensurablen c -Struktur mit wachsendem Feld ab, wie es schon im Abschnitt 8.4 diskutiert und in Abbildung 8.9 dargestellt wurde. Die Hysterese der kommensurablen c -Struktur bildet sich zu tiefen Temperaturen aus und kann bei $T = 2$ K bis zu Feldern von $\mu_0 H \simeq 0,8$ T nachgewiesen werden. Dies entspricht etwa dem Feld, bei dem die antiferromagnetische in die ferromagnetische Ordnung übergeht. Im Feldbereich $0,4 \leq \mu_0 H \leq 0,8$, in dem die antiferromagnetischen Strukturen mit Propagationsvektor $\tau = (0\ 0\ 1/3)$ existieren, tritt der Unterschied zwischen auf- und absteigendem Feld deutlicher auf, wobei für absteigende Felder die geringeren Streuintensitäten der kommensurablen antiferromagnetischen Struktur mit $\tau_1 = (0\ 0\ 1)$ beobachtet werden. Dies kann dadurch erklärt werden, daß für absteigende Felder die Strukturen mit Propagationsvektor $\tau = (0\ 0\ 1/3)$ erst bei tieferen Feldern in die kommensurable antiferromagnetische Struktur mit $\tau_1 = (0\ 0\ 1)$ übergeht, verglichen mit dem umgekehrten Phasenübergang bei aufsteigenden Feldern. Die Streuintensitäten der c -kommensurablen antiferromagnetischen Struktur mit τ_1 erreichen allerdings nicht ihren ursprünglichen Wert, nachdem die Probe dem Feld ausgesetzt war. Dies kann womöglich dadurch erklärt werden, daß in der supraleitenden Probe ein kleines Magnetfeld eingefroren wurde. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um diesen Effekt aufzuklären.

8.6 Spezifische Wärme von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Phasenübergänge führen zu einer Änderung der Entropie des untersuchten Systems. Implizit über die innere Energie und deren partiellen Differentialquotienten ist dies mit der spezifischen Wärme verknüpft. Hierdurch ist es möglich, durch Messung der spezifischen Wärme Phasenübergänge zu bestimmen.

Die spezifische Wärme C_p von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurde im Nullfeld gemessen. In Abbildung 8.14 ist der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme C_p zusammen mit dem der Neutronenstreuintensitäten der drei magnetischen Strukturen dargestellt. Der Verlauf von $C_p(T)$ stimmt gut mit bisher berichteten Ergebnissen[110,111] überein.

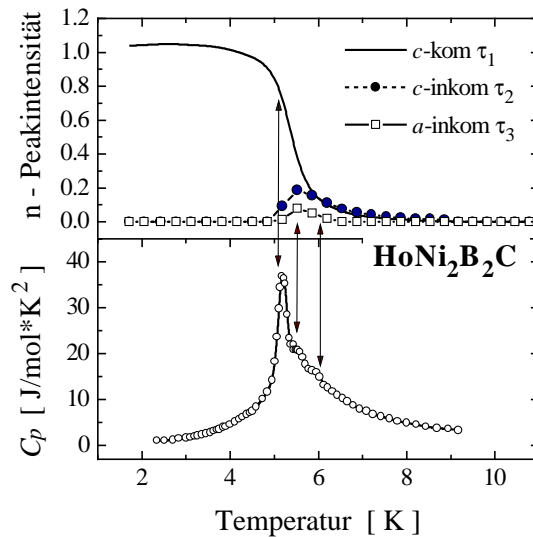


Abbildung 8.14: Spezifische Wärme von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in Abhängigkeit von der Temperatur (unteres Teilbild) im Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit der Neutronenstreuintensitäten der magnetischen Strukturen (oberes Teilbild).

In Abbildung 8.14 sind drei Übergänge ersichtlich. Bei $T = 5,2$ K korreliert das scharfe Maximum von $C_p(T)$ mit der Ausbildung der langreichweitigen kommensurablen antiferromagnetischen Ordnung. Zusätzlich treten im $C_p(T)$ -Verlauf bei $T = 5,5$ K und bei $T = 5,9$ K zwei Schultern auf, die zum einen mit dem Ausbilden der magnetischen Ordnung korreliert ($T = 5,9$ K), zum anderen mit einem oder beiden Maxima der inkommensurablen Strukturen (bei $T = 5,5$ K) in Verbindung gebracht werden können. Der Sprung in der spezifischen Wärme, der durch den Phasenübergang zur Supraleitung verursacht wird, ist in Abbildung 8.14 nicht zu sehen, weil er im Vergleich zu den magnetischen Phasenübergängen nur einen sehr kleinen Wert liefert. El-Hagary et al.[111] konnten durch Differenzbildung der spezifischen Wärme im supraleitenden und im normalleitenden Zustand, den sie durch äußere Felder erzwangen, diesen Sprung nachweisen.

Durch Messungen mit äußeren Magnetfeldern konnte gezeigt werden[111], daß die Anomalie bei $T = 5,5$ K durch ein äußeres Magnetfeld von $\mu_0 H = 0,6$ T unterdrückt werden kann. Die beiden anderen Anomalien konnten auch bei $\mu_0 H = 2$ T nachgewiesen werden.

8.7 Magnetische Anregungen in $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$

Inelastische Neutronenbeugungsexperimente wurden am Flugzeit-Spektrometer IN6 am ILL in Zusammenarbeit mit C. Sierks (TU Dresden) durchgeführt. Hierzu wurden die zermörsterten Proben in flache Aluminium-Boxen ($25\text{ mm} \times 45\text{ mm} \times 0,5 \dots 2,5\text{ mm}$) gefüllt und unter ansteigenden Temperaturen oberhalb von $T = 1,5\text{ K}$ untersucht. Die Einfallsenergie der Experimente, die über einem Winkelbereich von 10° bis 114° durchgeführt wurden, betrug $3,15\text{ meV}$ ($\lambda = 0,51\text{ nm}$). Gasser et al.[69] bestimmten die Kristallfeldparameter von $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ mit $R = \text{Ho}$, Er und Tm durch inelastische Neutronenstreuung im paramagnetischen Zustand. Aufgrund dieser Parameter konnten das Sättigungsmoment sowie Größe und Richtung des magnetischen Moments im magnetisch geordneten Zustand bestimmt werden. Weiterhin wurde die Aufspaltung der Energieniveaus in diesem Zustand nachgewiesen. In Abbildung 8.15 sind die Temperaturabhängigkeit der tiefliegenden Kristallfeldübergänge von $\text{Ho}_{0,05}\text{Y}_{0,95}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ sowie schematisch die zugehörigen Energieniveaus dargestellt.

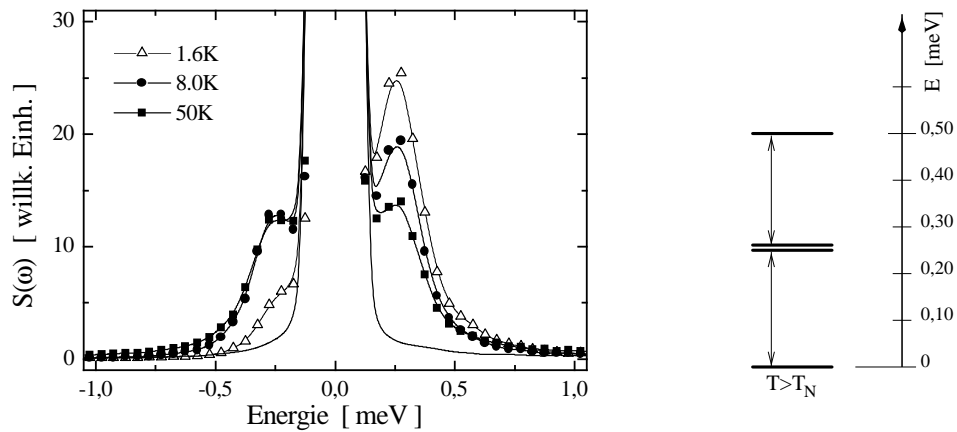


Abbildung 8.15: Temperaturabhängigkeit der tiefliegenden Kristallfeldübergänge in $\text{Ho}_{0,05}\text{Y}_{0,95}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ (links), wobei die durchgezogene Linie zu $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gehört, die als nichtmagnetische Referenz mit angegeben ist. Die zugehörigen Energieniveaus sind ebenfalls schematisch angegeben (rechts).

Unterhalb der antiferromagnetischen Ordnung bewirkt das Molekularfeld eine Aufspaltung der Energiezustände. In Abbildung 8.16 ist der niederenergetische Teil des magnetischen Anregungsspektrums von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im magnetisch geordneten Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bei einer Temperatur von $T = 1,6\text{ K}$ sind bei Energien von $E = 1,8\text{ meV}$ eine scharfe Anregung mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von $0,35\text{ meV}$ und bei $E = 0,6\text{ meV}$ eine sehr breite Anregung mit einer Halbwertsbreite von $1,5\text{ meV}$ zu erkennen. Für ansteigende Temperaturen kann unterhalb von $T = 5\text{ K}$ keine Änderung der Anregung festgestellt werden. Bei höheren Temperaturen verschwindet die magnetische Anregung bei $1,8\text{ meV}$ und eine starke quasielastische Streuung entsteht. Mittels elastischer Neutronenbeugungsexperimente wurde gezeigt, daß nur die kommensurable Struktur mit einem Wellenvektor in c -Richtung unterhalb von 5 K existiert und daß die beiden inkommensurablen Strukturen oberhalb von 5 K auftreten und ihr Maximum bei $T = 5,5\text{ K}$ ausbilden. Demzufolge korreliert das Auftreten des Reflexes bei $1,8\text{ meV}$ in der magnetischen Anregung mit der Existenz der kommensurablen c -Struktur. In Abbildung 8.17 ist die Änderung der tieferenergetischen Anregungen bei $T = 1,6\text{ K}$ in

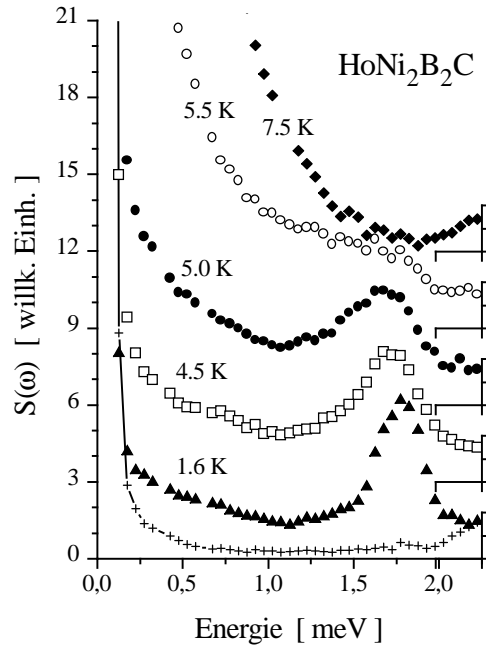


Abbildung 8.16: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Anregung von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im geordneten Zustand. Das Spektrum (+) gehört zu einer Messung an $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, die als Referenz mit angegeben ist.

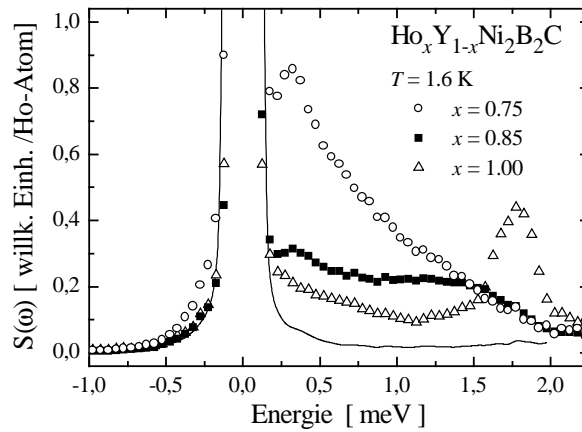


Abbildung 8.17: Abhängigkeit der magnetischen Anregung von $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ als Funktion der Ho-Konzentration im geordneten Zustand bei $T = 1,6 \text{ K}$. Die durchgezogene Linie gehört zu einer Messung an $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, die als Referenz mit angegeben ist.

Abhängigkeit von der Ho-Konzentration x gezeigt. In diesem Bild spiegelt sich die Änderung des magnetischen Zustandes, der aus elastischen Beugungsexperimenten bekannt ist und im Abschnitt 8.3 bereits dargelegt ist, wider. Für $x = 1$ existiert nur die kommensurable c -Struktur, für $x = 0,85$ gibt es einen gemischten Zustand, der für $x = 0,75$ in einen magnetisch geordneten Zustand übergeht, in dem nur die inkommensurable c -Struktur existiert. Dieser Wechsel spiegelt sich in dem Verschwinden der magnetischen Anregung bei $1,8 \text{ meV}$ und der Verschiebung der Anregung zu tieferen Energien wider.

Kapitel 9

Magnetotransport

Der Magnetowiderstand von RNi_2B_2C -Verbindungen wurde an polykristallinen Proben für $R = Y, Lu$ und Tb untersucht. Dabei wurde der Widerstand stabförmiger Körper mittels der Vierpunktmethode als Funktion der Temperatur und des äußeren Magnetfeldes gemessen.

9.1 Magnetowiderstand von $TbNi_2B_2C$

Die Verbindung $TbNi_2B_2C$ ist nicht supraleitend[9]. Daher kann die antiferromagnetische Ordnung, die bei $T_N = 15$ K einsetzt, anhand des erhöhten Widerstandes ausgemacht werden. In Abbildung 9.1 ist im linken Bild der Widerstand einer $TbNi_2B_2C$ -Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und dem äußeren Magnetfeld dargestellt. Im rechten Bild ist der Magnetowiderstand $MR = [R(H) - R(0)]/R(0)$ für verschiedene Temperaturen ($T < T_N$ und $T > T_N$) gezeigt.

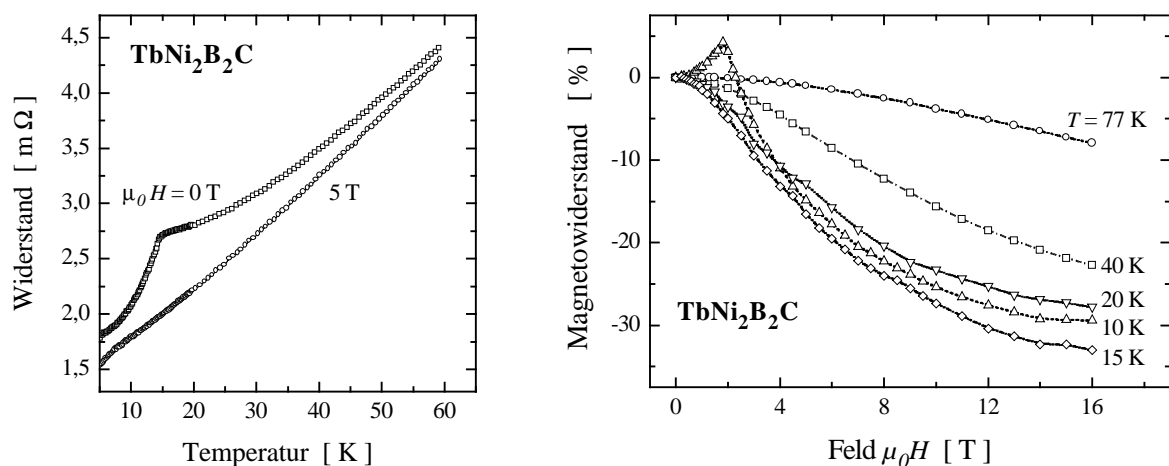


Abbildung 9.1: Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur mit und ohne Magnetfeld (links) sowie Magnetowiderstand (rechts) von einer $TbNi_2B_2C$ -Probe bei verschiedenen Temperaturen.

Durch ein äußeres Magnetfeld von $\mu_0 H = 5$ T wird die antiferromagnetische Ordnung wahrscheinlich vollständig unterdrückt. In diesem Fall zeigt der Verlauf des Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur rein metallisches Verhalten. Der Magnetowiderstand von

$\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist für Temperaturen oberhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur T_N negativ und zeigt als Funktion des äußeren Magnetfeldes einen monotonen Verlauf, wie er in Abbildung 9.1 dargestellt ist. Das größte Magnetowiderstandsverhältnis von etwa 33 % wurde bei $T = 15$ K und $\mu_0 H = 16$ T beobachtet. Unterhalb von $T_N = 15$ K ist der Magnetowiderstand in kleinen Feldern, zum Beispiel für $\mu_0 H \leq 2$ T bei 10 K positiv und wechselt für $\mu_0 H > 2$ T sein Vorzeichen. Die starke Erhöhung des Magnetowiderstandes bei tiefen Temperaturen kann qualitativ durch die Wechselwirkung der $4f$ -Elektronen mit den Leitungselektronen erklärt werden[112]. Am metamagnetischen Übergang vom antiferromagnetischen zum ferromagnetischen Zustand ändert sich die von den Elektronen erfahrene Symmetrie ihrer Umgebung. Damit ändert sich auch die Elektronenstruktur einschließlich der Zustandsdichte an der Fermienergie und es kommt zu einer verringerten Elektronen-Streuung und damit zu einem geringeren Widerstand[113].

9.2 Magnetowiderstand von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$

In Abbildung 9.2 sind die Temperaturabhängigkeiten des spezifischen Widerstandes für je eine polykristalline $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe im Nullfeld sowie in Feldern von $\mu_0 H = 5$ T und $\mu_0 H = 16$ T dargestellt. Im rechten Bild von Abbildung 9.2 ist die Feldabhängigkeit des Widerstandes beider Verbindungen gezeigt.

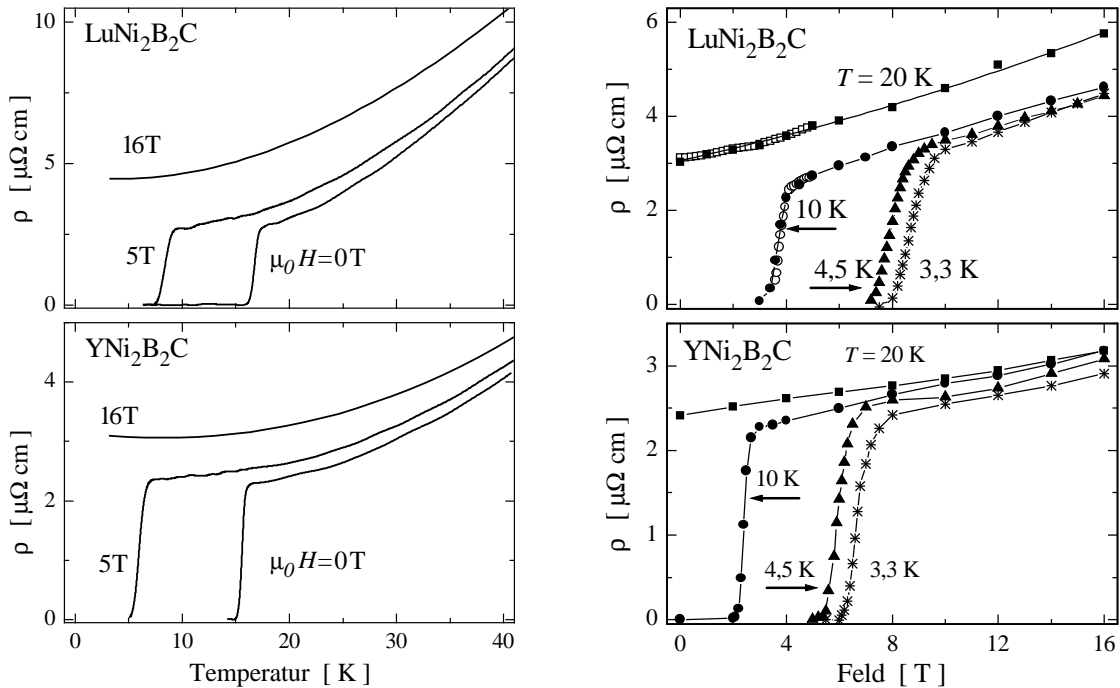


Abbildung 9.2: Spezifischer Widerstand ρ als Funktion der Temperatur bei äußeren Feldern von $\mu_0 H = 0$ T; 5 T und 16 T (links) sowie Feldabhängigkeit des Widerstandes (rechts) einer $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und einer $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe.

Der Widerstand beider Verbindungen zeigt eine schwache Temperaturabhängigkeit oberhalb von T_c sowie einen scharfen supraleitenden Übergang, einen geringen Widerstand bei $T = 17$ K, ein für $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen hohes T_c und ein großes Restwiderstandsverhältnis RRR ($RRR =$

$\rho(300 \text{ K})/\rho(17 \text{ K})$). Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.1 zusammengestellt und werden in dieser Tabelle gleichzeitig mit Ergebnissen für Einkristalle verglichen.

	Polykristalline Verbindungen			Einkristalle						
	Lu	Y	Lu ^a	Lu [38]	Lu [109]	Lu [114]	Lu [115]	Y [38]	Y [109]	Y [114]
$\rho(300 \text{ K}) [\mu\Omega\text{cm}]$	110	50	134	68	47	36		108	67	36
$\rho(17 \text{ K}) [\mu\Omega\text{cm}]$	2,7	2,3	43	2,5	1,9	1,6	1,7	2,5	3,8	2,1
RRR	46	22	3,1	27	25	23		43	18	17
$T_c [\text{K}]$	16,7	15,5	14,7	16,5	16,1	16,0	15,8	15,7	15,6	15,7
$\Delta T_c [\text{K}]$	0,27	0,44	0,6	0,2	0,25			0,2	0,25	
$MR(20 \text{ K}, 5 \text{ T}) [\%]$	25	10	0,7		7,3 ^b				7,5 ^c	
$MR(20 \text{ K}, 16 \text{ T}) [\%]$	90	33	2,3							

Tabelle 9.1: Spezifischer Widerstand ρ bei $T = 300$ und 17 K , Restwiderstandsverhältnis RRR , Übergangstemperatur T_c und deren Breite ΔT_c und der Magnetowiderstand MR von polykristallinen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben im Vergleich mit den entsprechenden Daten anderer Gruppen für Einkristalle[38,109,114,116]. (^a ungeglühte Verbindung; ^b $T = 20 \text{ K}$, $\mu_0 H = 4,5 \text{ T}$ ($H \parallel c$); ^c $T = 15 \text{ K}$, $\mu_0 H = 4,5 \text{ T}$ ($H \parallel c$))

Der Widerstand von $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ist nahezu isotrop, was zum Beispiel durch den kleinen Unterschied von nur $\simeq 2 \%$ zwischen dem Widerstand in der ab -Ebene und dem entlang der c -Achse eines $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ Einkristalls[114] im Temperaturbereich $15 < T < 300 \text{ K}$ belegt ist. Demzufolge ist es zulässig, die Widerstände von polykristallinen und einkristallinen $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben miteinander zu vergleichen. Der Wert von ρ der polykristallinen $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe beträgt bei $T = 17 \text{ K}$: $2,7 \mu\Omega\text{cm}$ und ist damit nahezu identisch zu den gefundenen Werten von Einkristallen, die zwischen $1,6$ und $2,5 \mu\Omega\text{cm}$ liegen. Der Wert des RRR dieser polykristallinen Verbindung ist signifikant höher, T_c ist leicht höher und ΔT_c in gleicher Größenordnung im Vergleich mit den Werten der Einkristalle. Die Werte ρ , RRR , T_c und ΔT_c der polykristallinen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe sind ebenso vergleichbar mit den Werten der $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ Einkristalle, wodurch die Qualität der polykristallinen Proben bestätigt wird.

Die Werte des Magnetowiderstandes MR der $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung bei $T = 20 \text{ K}$ betragen bei $\mu_0 H = 5 \text{ T}$: 25% und bei $\mu_0 H = 16 \text{ T}$: 90% . Gleichzeitig werden für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei diesen Feldern kleinere Werte gemessen, nämlich 10% und 33% . Für einen $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ Einkristall mit $RRR = 25$ wurde ein Magnetowiderstand von lediglich $\simeq 7,3 \%$ bei $\mu_0 H = 4,5 \text{ T}$ und $T = 20 \text{ K}$ gefunden. Damit ist der Wert der polykristallinen $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe circa $3,5$ mal größer als der des Einkristalls. Der hohe Magnetowiderstand kann als ein zusätzlicher Indikator für eine hohe Qualität der polykristallinen $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe angesehen werden, da der Wert nahezu 40 mal größer ist als der einer nicht homogenisierten $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe (s. 3. Spalte von Tab. 9.1). Auf der anderen Seite sind die Werte von MR für die polykristalline $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe und einen Einkristall[109] mit $RRR = 18$ ($H \perp c$) in vergleichbarer Größenordnung.

Eine mögliche Erklärung für den im Vergleich zur einkristallinen $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung höheren Magnetowiderstand ist die Bildung von offenen Orbitalen auf der Fermifläche, die in dieser Verbindung für $H \perp c$ entstehen[55]. Bekanntlich führen offene Orbitale zu großen Magnetowiderständen $MR \approx H^2$ [117], wohingegen geschlossene Orbitale zu einer Sättigung von MR

für große Felder führen. Nach dem Gesetz von Kapitza führt die Existenz von offenen Orbitalen, die in Bandstrukturechnungen für möglich erachtet wurden[55,118], zu einer linearen $\rho(H)$ -Abhängigkeit, wie sie in Abbildung 9.2 gezeigt ist, sofern über die Magnetowiderstände der verschiedenen Raumrichtungen gemittelt wurde, was durch die Messung an polykristallinen Verbindungen gewährleistet ist. Der signifikant höhere Wert des Magnetowiderstandes der polykristallinen $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung im Vergleich mit dem von Einkristallen für $H \parallel c$ kann als Indikator für die Bildung von offenen Orbitalen in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für $H \perp c$ angesehen werden. Der große Magnetowiderstand sowie die Anisotropie von H_{c_2} in der ab -Ebene[116] der $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung könnten somit auf Besonderheiten in der elektronischen Struktur beruhen, die in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen nicht beobachtet werden.

9.3 Hall-Effekt in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Der Hall-Effekt in supraleitenden $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wurde sowohl im normalleitenden als auch im supraleitenden Zustand in Zusammenarbeit mit V. N. Narozhnyi untersucht. Die Ergebnisse liefern Informationen über die elektronische Struktur und über die Dynamik der Flußschläuche der untersuchten Verbindungen, da die Bewegung der Flußschläuche durch die Lorentzkraft neben dem dissipativen Feld ($E \parallel j$) und dem damit verbundenen Widerstand auch ein elektrisches Hall-Feld ($E \perp j, B$) in Stromrichtung erzeugt. Obwohl die $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen eine stark anisotrope und geschichtete tetragonale Struktur[17] aufweisen, zeigen die elektronischen Eigenschaften einen dreidimensionalen Charakter und nur schwach ausgeprägte Anisotropie[40,55,109,114,116]. In beiden untersuchten Verbindungen konnte bisher eine unübliche quadratische Gittersymmetrie der Flußschläuche im gemischten supraleitenden Zustand beobachtet werden[119–121], wobei das externe Feld $\mu_0 H \gtrsim 0,1$ T parallel zur c -Achse angelegt wurde. Eine quadratische Symmetrie des Flußschlauchgitters kann mit der Anisotropie des oberen kritischen Feldes $H_{c_2}(T)$, welche in der ab -Ebene für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ beobachtet wird[116,109], in Verbindung gebracht werden[116,119]. Im Gegensatz hierzu kann in der Verbindung $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ keinerlei Anisotropie von $H_{c_2}(T)$ festgestellt werden[109], obwohl sich diese beiden Verbindungen sonst sehr ähnlich sind. Die bis dato gefundenen Hall-Koeffizienten $R_H = 1/qn$ mit der Ladung q und ihrer Konzentration n für $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Y}$ [122,123], Ho [122,124], La [122] und Gd [124] sind negativ und nur schwach temperaturabhängig. Lediglich R_H der $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung, die schwereres Fermionenverhalten aufweist (s. Kap. 6.4), zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit[125].

Die Temperaturabhängigkeit der Hall-Widerstände $|\rho_{xy}|(H)$ der bereits in Tabelle 9.1 eingeführten polykristallinen $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen (s. 1. und 2. Spalte in Tab. 9.1) ist in Abbildung 9.3 gezeigt.

Der Hall-Widerstand von beiden Verbindungen ist im Temperaturbereich $3,3 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ negativ und zeigt keinen Vorzeichenwechsel unterhalb von T_c ($\mu_0 H = 0 \text{ T}$). Auf das Fehlen des Vorzeichenwechsels wird später noch genauer eingegangen.

Im normalleitenden Zustand wird eine Abweichung des Hall-Widerstandes von einer linearen Skalierung für $T \leq 40 \text{ K}$ für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ beobachtet. Die Abweichung von dieser linearen $|\rho_{xy}|(H)$ -Abhängigkeit nimmt sowohl mit abnehmender Temperatur als auch mit steigenden Feldern zu. Der Verlauf für höhere Felder ist in den eingesetzten Abbildungen dargestellt. Bisher konnten an $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Y}$, Ho , Gd und La keinerlei Abweichungen von dem linearen $|\rho_{xy}|(H)$ -Verlauf bis zu hohen Feldern und tiefen Temperaturen nachgewiesen werden[122,124]

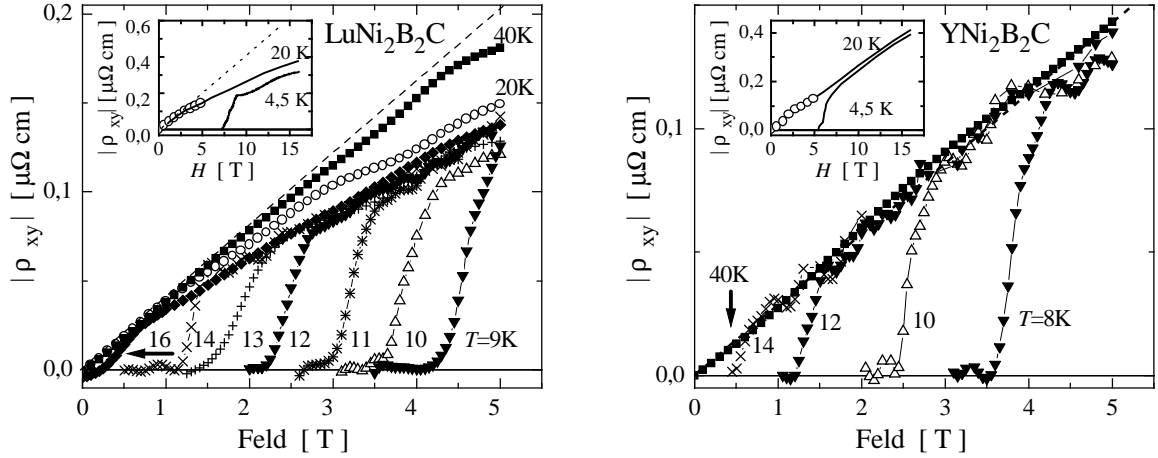


Abbildung 9.3: Absolute Werte des Hall-Widerstandes $|\rho_{xy}|$ in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld für eine $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und eine $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung. Die gestrichelten Linien repräsentieren eine asymptotische Näherung für kleine Felder an die Kurven im normalleitenden Zustand. Die Teilbilder zeigen die Ergebnisse für große Felder $\mu_0 H \leq 16$ T. Die offenen Symbole hierin kennzeichnen Daten der Messung für $\mu_0 H \leq 5$ T.

(s. auch Teilbild von Abb. 9.3 rechts), wodurch die Abweichung, die für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ nachgewiesen wurde, als eine intrinsische und spezifische Eigenschaft von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ betrachtet wird. Eine Abweichung vom linearen Verhalten der $|\rho_{xy}|(H)$ -Abhängigkeit konnte ebenfalls für den Schwer-Fermionen-Supraleiter UPe_{13} nachgewiesen[126] und durch ein Zweiband-Modell erklärt werden. In diesem Modell tragen bei kleinen Feldern die „leichten“ Elektronen mit großer Beweglichkeit wesentlich zum Hall-Effekt bei, wohingegen bei hohen Feldern der Beitrag der „schweren“ Elektronen mit geringerer Beweglichkeit dominant wird. Im Zusammenhang mit der positiven Krümmung des oberen kritischen Feldes wurde für die $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ein Zweiband-Modell vorgeschlagen[38], welches bereits in Abschnitt 2.2.4 (s. S. 13) erläutert wurde. Damit kann für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ die Abweichung der $|\rho_{xy}|(H)$ -Abhängigkeit vom linearen Verlauf möglicherweise durch ein Zweiband-Modell erklärt werden. In diesem Fall bleibt jedoch ungeklärt, warum $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ diese Abweichung nicht zeigt. Die Abweichung vom linearen Verlauf der $|\rho_{xy}|(H)$ -Abhängigkeit und der große Magnetowiderstand von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sind wahrscheinlich eng miteinander verknüpft und resultieren in einer nahezu konstanten Hall-Leitfähigkeit $\sigma_{xy}(H) \simeq \rho_{xy}/\rho_{xx}^2$ bei hohen Magnetfeldern. Der Grund, warum σ_{xy} für große Felder unabhängig von H ist und im normalleitenden Zustand $|\rho_{xy}| \sim \rho_{xx}^2$ gilt, ist bisher nicht verstanden.

Im gemischten Zustand (Shubnikov-Phase) kann die Änderung des Hall-Widerstandes für beide Verbindungen wie folgt beschrieben werden: Unterhalb T_c und in kleinen Magnetfeldern ist $|\rho_{xy}| = 0$, wie es aus den in Abbildung 9.3 gezeigten $|\rho_{xy}|(H)$ -Kurven ersichtlich ist. Bei Feldern nahe des supraleitenden Übergangs steigt der Absolutwert des Hall-Widerstandes an und erreicht die $|\rho_{xy}|(H)$ -Kurve. Zwischen dem Hall-Widerstand im gemischten Zustand und dem longitudinalen Widerstand ρ_{xx} besteht ein enger Zusammenhang, der in den Teilbildern der Abbildung 9.4 für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gezeigt ist.

Im gemischten Zustand können zwei Regionen bezüglich des Verhaltens von $|\rho_{xy}|$ und ρ_{xx} unterschieden werden. Bei kleinen Magnetfeldern verschwinden sowohl $|\rho_{xy}|$ als auch ρ_{xx} . Für größere Felder kann eine Skalierung von $|\rho_{xy}| = A\rho_{xx}^\beta$ für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ beobachtet werden

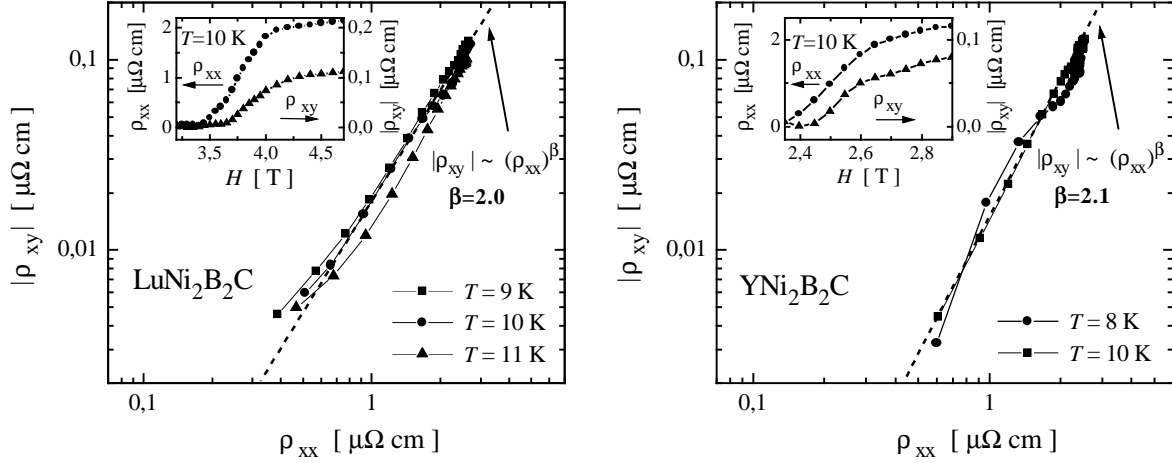


Abbildung 9.4: Absolutwerte des Hall-Widerstandes $|\rho_{xy}|$ in Abhängigkeit vom longitudinalen Widerstand ρ_{xx} für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (links) und $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen (rechts). In den Teilbildern sind die Abhängigkeiten beider Widerstände vom Magnetfeld bei $T = 10$ K gezeigt.

(s. Abb. 9.4). Die Werte für β sind für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ beziehungsweise $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mit $2,0 \pm 0,1$ und $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mit $2,1 \pm 0,1$ sehr ähnlich.

Für beide Verbindungen kann kein Vorzeichenwechsel des Hall-Widerstandes $|\rho_{xy}|(H)$ unterhalb von T_c beobachtet werden, wie er für Hochtemperatursupraleiter üblich ist. Um das Fehlen des Vorzeichenwechsels von $|\rho_{xy}|$ zu verstehen, kann das im Folgenden erläuterte Modell des Hall-Effektes im gemischten Zustand[127,128] herangezogen werden. Im supraleitenden Zustand setzt sich die Hall-Leitfähigkeit $\sigma_{xy} = \sigma_n + \sigma_{sc}$ aus der Leitfähigkeit σ_n von normalen Quasipartikeln, die eine Lorentzkraft im Flußschlauchgitter erfahren, und einem Beitrag σ_{sc} zur Leitfähigkeit aufgrund der Bewegung der Flußschläuche parallel zur elektrischen Stromdichte j zusammen. Es wird angenommen, daß σ_{sc} proportional zu $1/H$ ist. Bei kleinen Feldern ist σ_{sc} wesentlich, während σ_n erst bei größeren Feldern zur Leitfähigkeit beiträgt. Wenn σ_{sc} und σ_n inverse Vorzeichen aufweisen, was für komplizierte Fermiflächen, die elektronenähnliche und lochähnliche Teile beinhalten, möglich ist, kann, wie im Fall der Hochtemperatursupraleiter, ein Vorzeichenwechsel im Hall-Effekt unterhalb von T_c beobachtet werden. In den untersuchten $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen sind dagegen die Vorzeichen von σ_{sc} und σ_n offensichtlich gleich.

Erstaunlicherweise werden für $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen sowohl ein negativer Magnetowiderstand für die magnetische und nicht supraleitende Verbindung $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ als auch ein positiver Magnetowiderstand für die unmagnetischen und supraleitenden $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen beobachtet. Der Magnetowiderstand von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ weist im Vergleich mit den anderen Verbindungen einen wesentlich höheren Wert auf, der wahrscheinlich eng mit der Abweichung vom üblichen linearen Verlauf des Hall-Widerstandes im normalleitenden Zustand verknüpft ist. Im gemischten Zustand ist der Hall-Widerstand von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ etwa proportional zum Quadrat des longitudinalen Widerstandes.

Kapitel 10

Unordnungseffekte

Die Absenkung der supraleitenden Übergangstemperatur T_c innerhalb der Serie der reinen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen aufgrund von magnetischen und strukturellen Effekten wurde bereits in den Abschnitten 2.2.6 und 2.1.1 dargelegt. Zwar konnte die unterschiedliche supraleitende Übergangstemperatur der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit nichtmagnetischen R -Elementen durch strukturelle Effekte erklärt werden [18,19], jedoch bleibt unklar, warum sich das Verhalten von T_c in Abhängigkeit von x in $\text{Ho}_x R'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R' = \text{Y, Lu, Sc}$ und La stark unterscheidet (s. Abb. 5.2, S. 46 und Abschn. 5). Da in diesen Verbindungstypen sowohl die Gitterparameter als auch das effektive magnetische Moment eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration zeigen, muß es einen beachtlichen Einfluß der nichtmagnetischen R' -Elemente in $\text{Ho}_x R'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen auf die supraleitenden Übergangstemperaturen geben. Ein Vergleich mit $\text{Dy}_x R'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ($R' = \text{Y, Lu, La}$) liefert ein ähnliches Bild. Während T_c von $\text{Dy}_x \text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ schwach gegenüber einer linearen Interpolation der Endwerte durchhängt, bricht diese Skalierung für $\text{Dy}_x \text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen [63] zusammen. Geringste Konzentrationen von kleiner als 1 % La in $\text{Dy}_x \text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen führen zu einer totalen Zerstörung der Supraleitung (s. Abb. 5.2, S. 46).

Um den Einfluß der nichtmagnetischen Elemente in diesen Verbindungen untersuchen zu können, wurden Verbindungen hergestellt, deren R -Elemente kein magnetisches Moment tragen, da hierdurch sämtliche magnetischen Einflüsse ausgeschlossen werden können. Voraussetzung für die folgenden Untersuchungen und Auswertungen ist eine perfekte Mischbarkeit der R - und R' -Elemente in den $R_x R'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen. Prinzipiell können die unmagnetischen Elemente Sc, Y, Lu und La den R -Platz in der $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Struktur einnehmen. $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist nicht supraleitend [129], wodurch nur ein Ausschnitt aus der Serie für die Untersuchung dieser Problemstellung in Frage käme, zudem gibt es aufgrund der Größe des La^{3+} -Ions keine unmagnetische $\text{La}_x R'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe, die keine Mischungslücke aufweist. $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist nach Ku et al. [54] metastabil. Durch Differenzthermoanalyse können in Sc-Ni-B-C -Verbindungen, die eine nominale Zusammensetzung von 1:2:2:1 aufweisen, zwei Phasenumwandlungen nachgewiesen werden. Ein Maximum korreliert mit der für die anderen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen beobachteten eutektischen Temperatur ($T_E = 1048^\circ\text{C}$), das andere liegt nur wenige Grad darüber ($T = 1137^\circ\text{C}$). Wird das für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ beobachtete Phasendiagramm (s. Abb. 2.12, S. 21) auf $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ übertragen, so würde dies bedeuten, daß die Verbindung nicht metastabil ist, sondern eine sehr große peritektische Überdeckung aufweist. Ein 10 Tage dauernder Glühprozeß bei $T = 1100^\circ\text{C}$ führt zu keiner Änderung der Phasenzusammensetzung. Trotz der Schwierigkeiten

bei der Materialentwicklung wurden auch Mischreihen mit Sc hergestellt, da die Ergebnisse der $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Mischreihe an einer weiteren im gesamten Konzentrationsbereich supraleitenden Mischreihe bestätigt werden sollen, deren R^{3+} -Ionen unmagnetisch sind. Diese Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

In den $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ - und $Y_xSc_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serien konnte eine gegenläufige Variation der Gitterparameter a und c in Abhängigkeit von der Konzentration nachgewiesen werden. Die Gitterparameter beider Serien sind zusammen mit der Halbwertsbreite des (002)-Reflexes und dem Anteil der $R_xR'_{1-x}Ni_2B_2C$ -Phase in Abbildung 10.1 dargestellt.

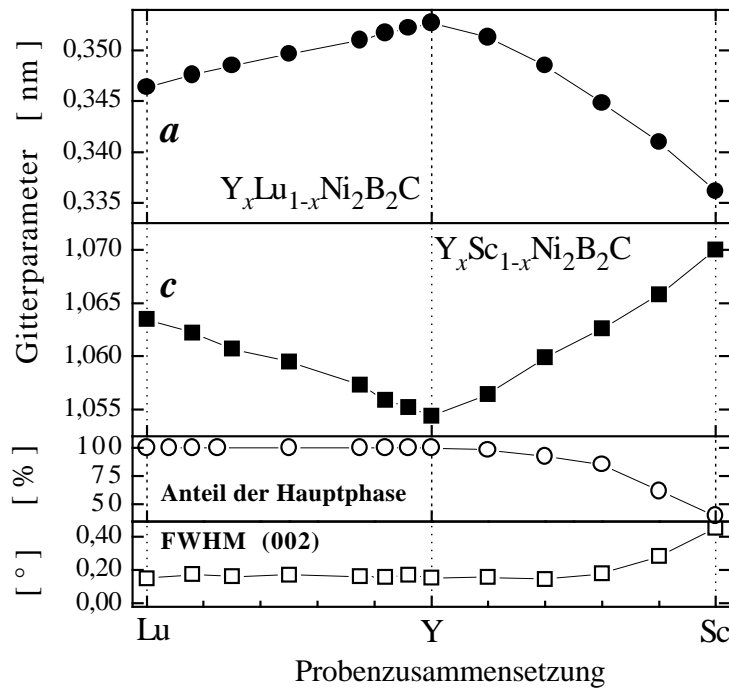


Abbildung 10.1: Gitterparameter a und c , Anteil der Hauptphase und die Halbwertsbreite (FWHM) des (002)-Reflexes der $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ und $Y_xSc_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung.

Der lineare Verlauf der Gitterparameter ist ein Indikator für eine gute Mischbarkeit der R -Elemente in den $R_xR'_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen. Neben dem Verlauf des Phasenanteils der 1221-Phase in Abhängigkeit von der Y-Konzentration wurde die Breite der Röntgenreflexe untersucht, um eine Angabe über die Probenqualität zu ermöglichen. Der Anteil der $Y_xSc_{1-x}Ni_2B_2C$ -Phase bleibt für kleine Sc-Konzentrationen nahezu konstant und erreicht bei $x = 0,6$ einen Phasenanteil von 85 %. Für größere Sc-Konzentrationen nimmt der Phasenanteil stetig ab und sinkt in der reinen $ScNi_2B_2C$ -Verbindung auf 40 % ab. Die Halbwertsbreite des (002)-Reflexes ist, stellvertretend für alle anderen zu der Struktur gehörenden, in Abbildung 10.1 mit angegeben. Für die $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Mischreihe wird keine Veränderung der Halbwertsbreite mit der Y-Konzentration beobachtet. Die Halbwertsbreite des (002)-Reflexes der $Y_xSc_{1-x}Ni_2B_2C$ -Mischreihe hingegen nimmt für Y-Konzentrationen $x < 0,4$ stark zu. Dies ist mit dem vermehrten Auftreten von Fremdphasen verbunden.

In Tabelle 10.1 sind T_c und die Gitterparameter der untersuchten RNi_2B_2C -Verbindungen angegeben. Zusätzlich angegeben sind die Ionenradien der R^{3+} -Ionen[17,130].

Element	T_c	Gitterparameter [nm]		Ionenradius
	[K]	a	c	[nm]
Y	15.5	0.3527	1.0543	0.0905
Sc	14.2	0.3369	1.0701	0.0732
Lu	16.6	0.3472	1.0642	0.0848

Tabelle 10.1: Supraleitende Übergangstemperatur T_c und Gitterparameter der unmagnetischen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen. Zusätzlich sind die Ionenradien der R^{3+} -Ionen angegeben[17,130].

Die supraleitenden Übergangstemperaturen T_c der $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen sind in Abbildung 10.2 in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Mit zunehmender Konzentration x nimmt T_c zunächst ab, geht für mittlere Konzentrationen $x = 0,4 \dots 0,6$ durch ein Minimum und nimmt dann wieder zu, bis T_c den Wert von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei $x = 1$ erreicht.

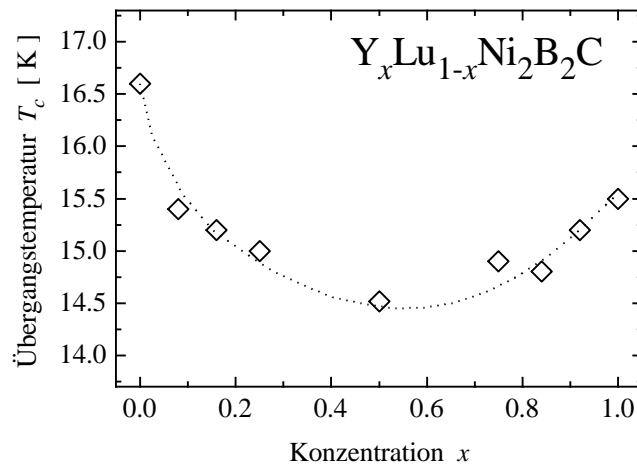


Abbildung 10.2: Supraleitende Übergangstemperatur von $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen in Abhängigkeit von der Konzentration x .

Das bei mittleren Y-Konzentrationen beobachtete Minimum von $T_c(x)$ bleibt unverständlich, wenn nur die T_c -Abhängigkeit vom Gitterparameter a für die reinen, nichtmagnetischen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen berücksichtigt wird. Aus dieser Abhängigkeit würde im Gegensatz zu den beobachteten Werten für mittlere Y-Konzentrationen ein leichtes Maximum von T_c erwartet werden[18].

In den untersuchten $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen wurden weder Phasenverunreinigungen oder Nahordnung als mögliche Ursachen für die Absenkung von $T_c(x)$ gefunden. Dagegen ist zu erwarten, daß T_c durch die Unordnung auf dem R -Platz aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von Y und Lu beeinflusst wird, wobei die Unordnung bei mittleren Y-Konzentrationen maximal wird. Da Unordnung mit lokalen Gitterverzerrungen verbunden ist, liegt die Frage nahe, wie dadurch die für maximales T_c optimale Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ beeinflusst wird. Diese wird unter anderem durch den Ni-Ni-Abstand in der ab -Ebene bestimmt, der bei teilweiser Substitution eines R -Elementes durch ein anderes verändert wird[131]. Dies wiederum beeinflusst die elektronische Struktur der $\text{Ni}(3d)$ -dominierten Bänder. In Abbildung 10.3

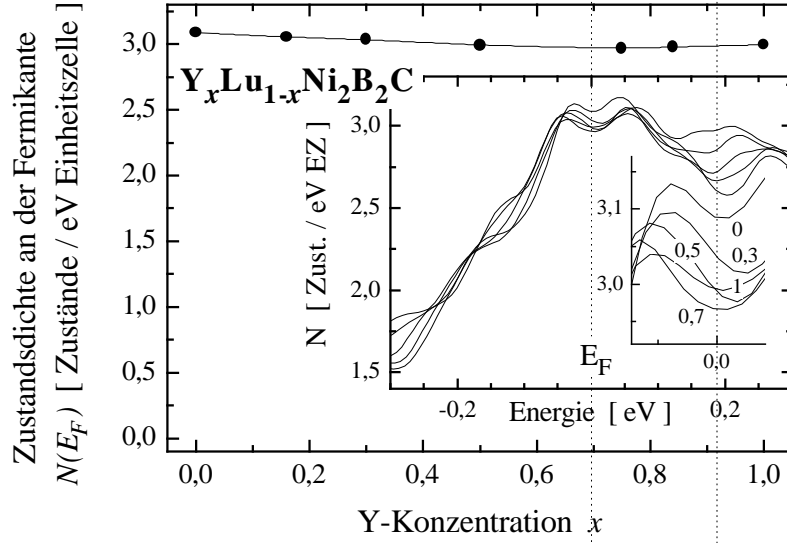


Abbildung 10.3: Zustandsdichte der $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen in Abhängigkeit von der Y-Konzentration x . In den Teilbildern sind die einzelnen Maxima an der Fermienergie dargestellt. (nach[132])

sind für die $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Mischreihe berechnete Zustandsdichten[132] als Funktion der Y-Konzentration dargestellt. Die Zustandsdichte $N(E_F)$ hängt gegenüber der linearen Skalierung um lediglich $\sim 2\%$ durch, während T_c eine wesentlich stärkere Abweichung ($\sim 10\%$) aufweist. Damit kann die Zustandsdichte nicht für den anomalen Verlauf von $T_c(x)$ in dieser Mischreihe verantwortlich gemacht werden. Ein qualitativ gleiches Ergebnis wird für die $Y_xSc_{1-x}Ni_2B_2C$ -Mischreihe beobachtet.

Durch Unordnung wird nicht nur die supraleitende Übergangstemperatur, sondern auch das obere kritische Feld H_{c2} und seine Temperaturabhängigkeit stark beeinflusst. Die temperaturabhängigen Kurven des oberen kritischen Feldes $H_{c2}(T)$, die durch Suszeptibilitäts- ($\chi(T)$) und Widerstandsmessungen ($R(T)$) bestimmt wurden, sind in Abbildung 10.4 gezeigt.

Diese Kurven zeigen deutlich eine positive Krümmung in der Nähe von T_c und können in einem weiten Temperaturbereich $0,3T_c < T < 0,95T_c$ näherungsweise durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{H_{c2}}{H_{c2}^*(0)} = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\alpha \quad (10.1)$$

Hierin sind $H_{c2}^*(0)$ und α Fitparameter, wobei $H_{c2}^*(0)$ vom wahren $H_{c2}(0)$ aufgrund der negativen Krümmung von $H_{c2}(T)$ bei tiefen Temperaturen abweicht. Im Teilbild von Abbildung 10.4 ist das reduzierte obere kritische Feld $H_{c2}/H_{c2}(0)$ in Abhängigkeit von der reduzierten kritischen Temperatur T/T_c und mit α gewichtet aufgetragen. Daß alle Kurven hierdurch einen quantitativ gleichen Verlauf zeigen, bedeutet, daß die einfache Gleichung (10.1) für die Interpretation der $H_{c2}(T)$ -Abhängigkeit aller $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen herangezogen werden kann. Gleichung 10.1 hat gegenüber anderen phänomenologischen Beschreibungen von $H_{c2}(T)$ deutliche Vorteile. Zum Beispiel wurde für $H_{c2}(T)$ von $LuNi_2B_2C$ folgende Reihenentwicklung vorgeschlagen[115]:

$$H_{c2}(T) = \sum_{n=1} h_n (1 - T/T_c)^n, \quad (10.2)$$

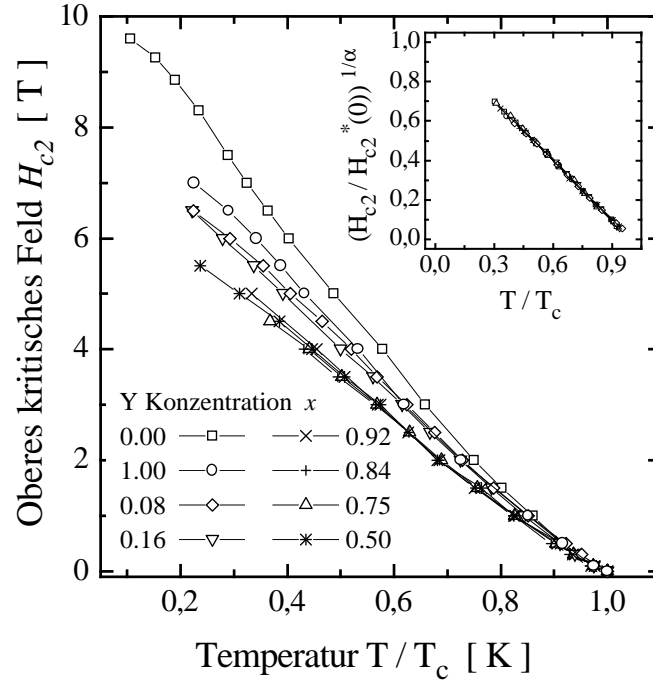


Abbildung 10.4: Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes von $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen, wobei die Temperatur auf T_c normiert wurde. Im Teilbild sind die Ergebnisse der $H_{c2}/H_{c2}^*(0) = (1 - T/T_c)^\alpha$ Fitroutine dargestellt.

wobei in der Praxis die Entwicklung nach wenigen Termen abgebrochen wird. Für das gleiche Temperaturintervall, das durch Gleichung 10.1 mit zwei Parametern beschrieben wird, werden in diesem Fall drei Terme benötigt. Die quadratische Approximation mit zwei Termen funktioniert nur in dem wesentlich kleineren Temperaturintervall $0,6T_c < T < T_c$ gut. Die experimentell beobachtete positive Krümmung wird in der Nähe von T_c maximal. Dieser Zusammenhang wird durch Gleichung 10.2 nicht zufriedenstellend erfüllt, da die Krümmung im Fall von zwei Gliedern konstant ist oder bei Berücksichtigung von mehreren Gliedern, ein leichtes Maximum aufweist. Der Ansatz zur Beschreibung von $H_{c2}(T)$ aus Gleichung 10.1 divergiert für $\alpha < 2$ im Temperaturbereich nahe T_c , wodurch erklärt ist, warum dieser Ansatz auf Temperaturen $T < 0,95 T_c$ beschränkt ist.

Die aus den $H_{c2}(T)$ -Kurven von Abbildung 10.4 ermittelten Parameter α und H_{c2}^* sind in Abbildung 10.5 zusammen mit T_c und dem Restwiderstandsverhältnis RRR als Funktion der Y-Konzentration gezeigt. Dabei ergibt sich mit zunehmender Unordnung eine systematische Verringerung nicht nur von T_c , sondern auch von H_{c2}^* und dem Parameter α , der die positive Krümmung von $H_{c2}(T)$ nahe T_c beschreibt. Die positive Krümmung von $H_{c2}(T)$ wurde semimikroskopisch im Zusammenhang mit einem effektiven Zweiband-Modell erklärt. Hierbei wird vorausgesetzt, daß zumindest zwei Gruppen von Elektronen existieren, die erstens signifikant unterschiedliche Fermigeschwindigkeiten v_F haben, zweitens starke Kopplung in dem Band mit kleinerer Fermigeschwindigkeit zeigen und drittens nennenswerte Kopplung zwischen den Bändern mit kleiner und großer Fermigeschwindigkeit aufweisen. In diesem Ansatz hat das isolierte Subsystem mit kleiner Fermigeschwindigkeit hohe Werte für $H_{c2}(0)$, T_c und der Elektron-Phonon-Austauschkonstanten λ . Die Werte von $H_{c2}(0)$ und T_c des gekoppelten Systems sind

durch das zweite Subsystem mit großer Fermigeschwindigkeit, das schwache Austauschwechselwirkungsparameter aufweist, verringert. Mit steigender Streuung an Verunreinigungen zwischen den Bändern wird die positive Krümmung von $H_{c2}(T)$ in der Nähe von T_c , $H_{c2}(0)$ und T_c selbst zunehmend unterdrückt. Die positive Krümmung würde verschwinden, wenn der Fall des *dirty limit* erreicht wäre, was aber bei den untersuchten $Y_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen nicht gefunden wurde. Auf der anderen Seite wird im *clean limit* der Widerstand durch die Elektronen mit großer Fermigeschwindigkeit bestimmt. Einen zusätzlichen Hinweis darauf, daß die Verbindungen im *clean limit* sind, besteht in der Zunahme der Krümmung mit steigender Reinheit. Die Verbindungen mit der höchsten Reinheit zeigen die größte Krümmung und umgekehrt.

Die Anpassung von $H_{c2}(T)$ mit Gleichung 10.1 liefert für unterschiedliche Konzentrationen x unterschiedliche Werte für α . In allen Fällen gilt $\alpha > 1$, wodurch ausgeschlossen werden kann, daß die $Y_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im *dirty limit* sind. Für α wurden Werte zwischen 1,1 und 1,25 gefunden (s. Abb. 10.5). Abgesehen von kleinen Abweichungen ist die positive Krümmung um so höher, je höher T_c ist. Selbst für die Probe mit der größten Unordnung ($Y_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$) wird eine positive Krümmung in der Nähe von T_c nachgewiesen. Der Einfluß von Verunreinigungen wird üblicherweise durch das Restwiderstandsverhältnis angegeben. In diesem Zusammenhang ist RRR ein Maß für die Unordnung der Proben. Wenn die in die Proben eingebrachte Unordnung alle Kanäle der Streuung in und zwischen den Bändern in gleicher Weise beeinflussen würde, würde kein Plateau in der Abhängigkeit des RRR von x , wie es in Abbildung 10.5 dargestellt ist, erwartet werden, sondern eine parabolische $RRR(x)$ -Abhängigkeit wie sie für die anderen Größen beobachtet wird.

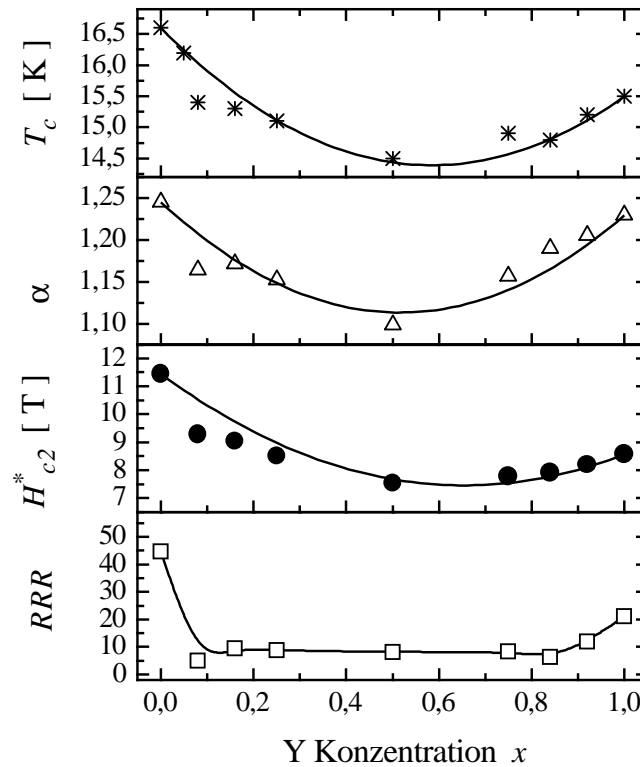


Abbildung 10.5: Supraleitende Übergangstemperatur T_c , Parameter α der positive Krümmung von H_{c2} entsprechend Gl. 10.1, $H_{c2}^*(0)$ und das Restwiderstandsverhältnis RRR von $Y_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen in Abhängigkeit von der Y-Konzentration x .

Die mittlere freie Weglänge, die in diesem Fall ungefähr proportional zu RRR ist, sollte T_c und die Krümmung von H_{c_2} gleichermaßen beeinflussen. In diesem Fall sollte $H_{c_2}(0)$ mit steigender Unordnung kleiner werden. Die Werte von T_c und H_{c_2} skalieren nicht mit RRR , wie es aus Abbildung 10.5 ersichtlich ist; des weiteren zeigen $H_{c_2}^*(0)$ und α in dem Bereich, in dem RRR ein Plateau zeigt, ein qualitativ gleiches Verhalten wie T_c . Im vorliegenden Fall ist die Unordnung durch die Substitution der R -Elemente erzeugt worden, wodurch die Verbindung mit $x = 0,5$ die größte Unordnung aufweist. Dies ist genau die Zusammensetzung, bei der T_c minimal wird. Aufgrund von Bandstrukturechnungen[40,134] können mindestens drei Bänder erwartet werden. In einem dieser Bänder, welches zu der hohen Plasmafrequenz (~ 4 eV)[134] und der Leitfähigkeit im *clean limit* beiträgt, existiert ein nennenswerter Beitrag von $\text{Lu}(5d_{xz}, 5d_{yz})$ -, $\text{Y}(4d_{xz}, 4d_{yz})$ - und $\text{C } 2p_z$ -Zuständen. Die in den $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen erzeugte Unordnung wirkt hauptsächlich auf dieses Band. Der Abfall des Beitrages zur Leitfähigkeit in diesem Band auf das Niveau der verbleibenden Werte, die $\text{Ni}(3d)$ - und $\text{B}(2p)$ -Charakter haben, kann so durch das Erreichen eines für die Unordnung kritischen Wertes bei $x \sim 0,08$ erklärt werden. Im Rahmen dieser Erklärung sollten die verbleibenden beiden Bänder von der Unordnung im wesentlichen nicht berührt werden. Auch in anderen Supraleitern wurden ähnliche Effekte beobachtet, daß nämlich mindestens eine Gruppe von Elektronen sowohl in Hoch- T_c -Kupraten[135] als auch in alkalinen Fullerenen[136] stark von der Unordnung beeinflusst wird. Aufgrund dieser Betrachtungen ist nun ersichtlich, warum RRR von $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ für $x \geq 0,2$ nahezu konstant bleibt. Da das RRR nicht für die Erklärung der Verläufe von $T_c(x)$, $H_{c_2}(x,T)$ und $\alpha(x)$ herangezogen werden kann, wird vorgeschlagen, die positive Krümmung von $H_{c_2}(T)$, die durch α quantifiziert wird, als ein Maß für die Probenqualität zu verwenden[38].

Quantifizierung der Unordnung

Für die reinen $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Y}, \text{Lu}$ und Sc werden supraleitende Übergangstemperaturen zwischen 14 und 16,6 K erhalten. Die supraleitende Übergangstemperatur von $\text{Y}_x\text{Sc}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ zeigt in analoger Weise wie die bereits diskutierte $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe eine Absenkung für mittlere Konzentrationen. Allerdings weicht T_c der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung mit $T_c = 14$ K von dem einzig bisher bekannten Wert von $T_c = 15,5$ K[18] ab. Für Y-Ni-B-C -Verbindungen konnte gezeigt werden, daß geringe Abweichungen von der 1:2:2:1 Stöchiometrie die Gitterparameter und die supraleitenden Eigenschaften stark beeinflussen[16]. Da es bisher nicht gelang, phasenreine $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen herzustellen, kann dieser Widerspruch nicht geklärt werden.

Die lineare Variation der Gitterparameter (s. Abb. 10.1) und das Fehlen jeglicher zusätzlicher Ordnung in den $\text{Y}_x\text{Sc}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen läßt darauf schließen, daß die Fremdphasen nicht supraleitend sind und daß der gewonnene Anteil an 1221-Phase als repräsentativ für die nominelle $\text{Y}_x\text{Sc}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Zusammensetzung angesehen werden kann. Damit kann T_c direkt der Verbindung mit definierter Y-Konzentration zugeordnet und die Absenkung von $T_c(x)$ der $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{Y}_x\text{Sc}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen quantifiziert werden. Im Folgenden wird der Formalismus anhand einer Mischreihe ($\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$) dargestellt, da die Absenkung von T_c in beiden Mischreihen ähnlich ist. Die Abweichung von der linearen Skalierung von $T_c(x)$ kann durch Gleichung 10.3 angegeben werden:

$$T_\delta = \frac{T_c^Y + (T_c^Y - T_c^{Lu}) \cdot x}{T_c^m(x)} \quad (10.3)$$

Hierin sind T_c^R ($R = \text{Y, Lu}$) die Werte der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung und $T_c^m(x)$ der gemessene Wert bei der Konzentration x . Führt man als Maß für die Unordnung am Seltenerd-Platz in einer $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung die Varianz σ^2 der Ionenradien ein, so ergibt sich für diese Größe:

$$\sigma^2 = x(1-x)(r^{\text{Y}} - r^{\text{Lu}})^2 \quad (10.4)$$

wobei r^{Y} und r^{Lu} die Ionenradien von Y^{3+} beziehungsweise Lu^{3+} sind. Unter der Annahme, daß die T_c -Absenkung durch die Unordnung der R -Elemente verursacht wird, ergibt sich als einfachster Ansatz:

$$\begin{aligned} T_c &= T_c^0(x) - p\sigma^2 \\ &= T_c^{\text{Lu}} + [(T_c^{\text{Y}} - T_c^{\text{Lu}}) - p(r^{\text{Y}} - r^{\text{Lu}})^2]x \\ &\quad + [p(r^{\text{Y}} - r^{\text{Lu}})^2]x^2 \end{aligned} \quad (10.5)$$

Hierin sind $T_c^0(x)$ der Zähler von Gleichung 10.3, das heißt, die Abhängigkeit von $T_c(x)$ ohne Unordnungseffekte, T_c^R die T_c -Werte der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Y}$ und Lu und p ein Parameter, der den Einfluß der Unordnung beschreibt. Eine Anpassung der Meßdaten mit Gleichung 10.5 ist in Abbildung 10.6 gezeigt.

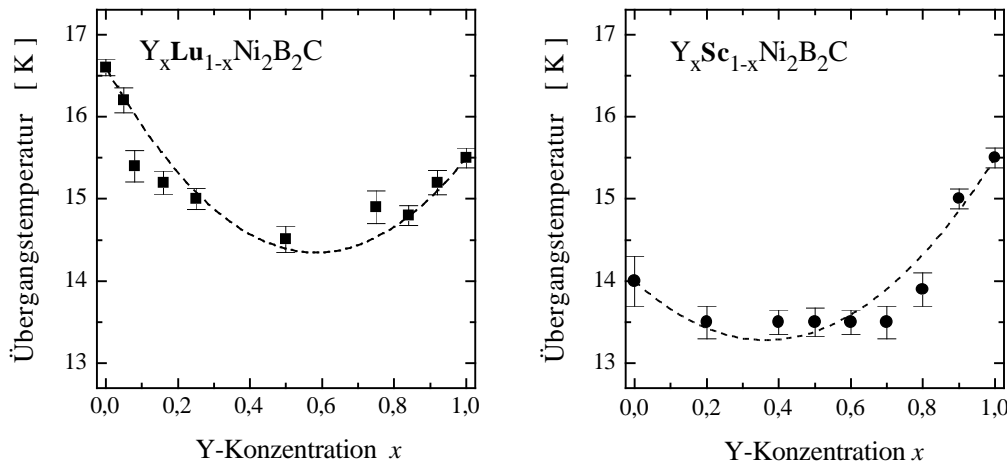


Abbildung 10.6: Anpassung der supraleitenden Übergangstemperatur von $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ (links) und $\text{Y}_x\text{Sc}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen (rechts) nach Gleichung 10.5.

Für die Anpassung der $T_c(x)$ -Werte der $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung wurde der freie Parameter zu $p = 2.04 \cdot 10^3 \text{ K/nm}^{-2} \pm 0.18 \cdot 10^3 \text{ K/nm}^{-2}$ bestimmt. Für $\text{Y}_x\text{Sc}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ergibt sich $p = 1.90 \cdot 10^2 \text{ K/nm}^{-2} \pm 0.12 \cdot 10^2 \text{ K/nm}^{-2}$. Diese erfolgreiche Anpassungsprozedur zeigt, daß der einfache mit Gleichung 10.5 angenommene Zusammenhang zwischen Ordnungstemperatur und Varianz der Ionenradien am Seltenerd-Platz der $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen die gemessenen Daten gut beschreibt.

Kapitel 11

Strukturelle Mechanismen zur Unterdrückung der Supraleitung

In den $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen treten Supraleitung und Magnetismus im selben Temperaturbereich auf. Die antiferromagnetische Ordnungstemperatur dieser Verbindungen wird im wesentlichen durch den de Gennes-Faktor des R -Elementes bestimmt. Die supraleitende Übergangstemperatur hingegen wird durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst. In Abbildung 11.1 ist die supraleitende Übergangstemperatur in Abhängigkeit vom Ionenradius und vom de Gennes-Faktor des R^{3+} -Ions abgebildet.

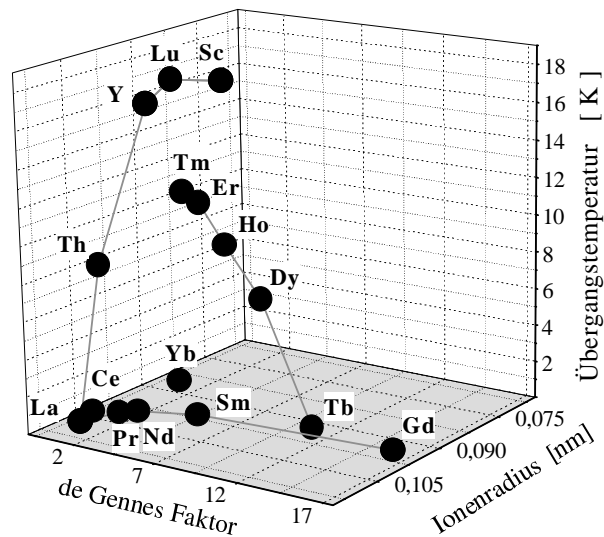


Abbildung 11.1: Skalierung der supraleitenden Übergangstemperatur T_c in Abhängigkeit von dem Ionenradius und dem de Gennes-Faktor.

Die T_c -Werte der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit unmagnetischen R -Elementen ($R = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{La}$) zeigen für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ein relatives Maximum. Dieses Maximum korreliert, wie schon diskutiert, mit der optimalen Zustandsdichte, die zu der in der Familie der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen höchsten beobachteten supraleitenden Übergangstemperatur führt. In Abbildung 11.1 ist deutlich zu erkennen, daß die Ionenradien der magnetischen und supraleitenden $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen zwischen denen von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ liegen. Da die Gitterparameter der Verbindungen

mit $R = \text{Tm, Er, Ho, Dy}$ nahe dem für die Zustandsdichte optimalen Wert liegen, wird ihre supraleitende Übergangstemperatur im wesentlichen durch den de Gennes-Faktor des magnetischen R -Elements bestimmt. In Verbindungen mit stark vom optimalen Wert abweichenden Gitterparametern ($R = \text{Pr} \dots \text{Sm}$) wird keine Supraleitung mehr beobachtet.

Die Abrikosov-Gor'kov-Theorie[4] sagt für ein supraleitendes System voraus, daß sich die supraleitende Übergangstemperatur verringert, wenn man magnetische Verunreinigungen in den Supraleiter einbringt. Im Fall der Borkarbid e kann das unmagnetische Y durch R -Elemente ersetzt werden, die ein magnetisches Moment tragen. T_c wird sich dann gemäß Gleichung 2.11 absenken, die hier noch einmal angegeben ist:

$$\delta T_c \sim x N(E_F) I^2 (g-1)^2 J(J+1) \quad \text{mit} \quad dG = (g-1)^2 J(J+1) \quad (11.1)$$

Voraussetzung für diese Aussage ist, daß sich die $\text{Y}_x \text{R}'_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindung im paramagnetischen Zustand befindet, da T_c im magnetisch geordneten Zustand zusätzlich beeinflusst wird. Des weiteren muß die Absenkung von $T_c(dG_{\text{eff}})$ im linearen Bereich sein, das heißt daß die Verunreinigungskonzentration hinreichend gering sein muß, beziehungsweise die Momente nur schwach wechselwirken.

In Abbildung 11.2 sind die supraleitenden Übergangstemperaturen verschiedener $\text{Y}_{0.95} \text{R}_{0.05} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen in Abhängigkeit vom effektiven de Gennes-Faktor gezeigt. Da T_c in pseudoquarternären $\text{R}_x \text{R}'_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen auch durch Unordnung beeinflusst wird, ist im rechten Bild von Abbildung 11.2 $\delta T_c = T_c^{\text{Y}} - T_c$ in Abhängigkeit von der Differenz der Ionenradien angegeben (offene Quadrate).

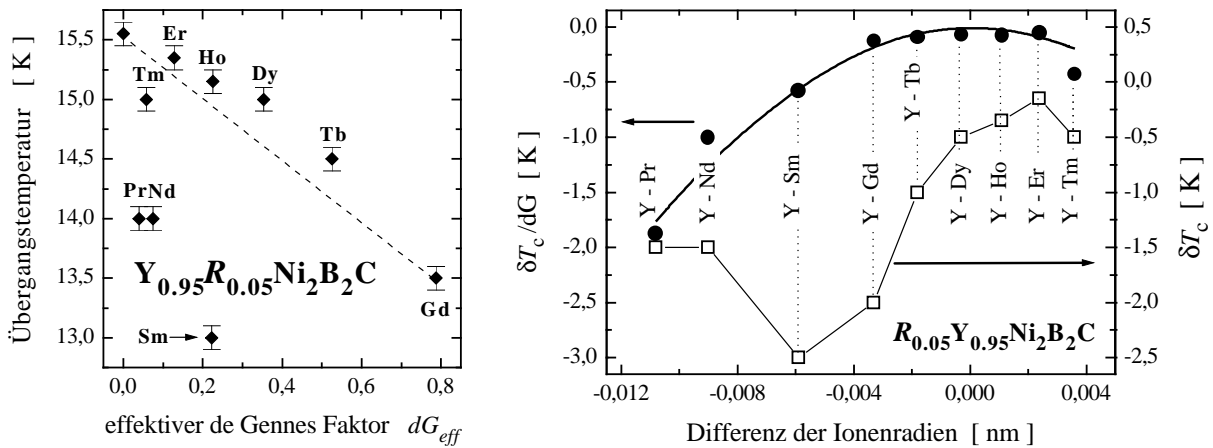


Abbildung 11.2: T_c von $\text{Y}_{0.95} \text{R}_{0.05} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ -Verbindungen in Abhängigkeit vom effektiven de Gennes-Faktor (links) und δT_c ohne Korrekturen (\square) und normiert auf den deGennes-Faktor (\bullet) in Abhängigkeit von der Differenz der Ionenradien (rechts).

Da die T_c -Absenkung, δT_c , bei magnetischer Paarbrechung vom de Gennes-Faktor der R^{3+} -Ionen abhängt, wurde im rechten Teilbild von Abbildung 11.2 außerdem $\delta T_c/dG$ in Abhängigkeit von der Differenz der Ionenradien dargestellt. Der für die schweren Seltenerd-Elemente $R = \text{Er, Ho, Dy, Tb}$ und Gd praktisch konstante Wert von $\delta T_c/dG$ entspricht der im linken Teilbild erkennbaren linearen Skalierung von T_c mit dem effektiven deGennes-Faktor für diese Seltenerd-Elemente. T_c von $\text{Y}_{0.95} \text{Tm}_{0.05} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ ist stärker abgesenkt, als es aufgrund der deGennes-Skalierung zu erwarten wäre. In reinem $\text{TmNi}_2 \text{B}_2 \text{C}$ existiert eine Richtung leichter Magnetisierung entlang der

c -Achse[137,138], wodurch die starke Absenkung von T_c bedingt sein könnte, was jedoch noch nicht schlüssig bewiesen ist. Damit nimmt $\text{Y}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ eine Sonderstellung in dieser Betrachtung ein und wird im weiteren nicht diskutiert. Weiterhin ist T_c von $\text{Y}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit den leichten R^{3+} -Ionen Pr, Nd und Sm stärker abgesenkt, als es aufgrund des kleineren de Gennes-Faktors zu erwarten wäre. Gleichzeitig ist die Differenz zwischen den Ionenradien von Y und Nd beziehungsweise Pr oder Sm auffallend groß so daß die Vermutung nahe liegt, daß die beobachtete starke T_c -Absenkung durch Unordnungseffekte hervorgerufen wird. Der im rechten Teilbild von Abbildung 11.2 eingezeichnete parabolische Zusammenhang zwischen der auf den de Gennes-Faktor normierten Temperaturabsenkung und der Differenz der Ionenradien bestätigt diese Vermutung. Während δT_c für die schweren R^{3+} -Ionen praktisch unabhängig von Unordnungseinflüssen ist, ist dieser Einfluß für $R = \text{Pr}$ und Nd, für die der Einfluß der magnetischen Paarbrechung klein ist, deutlich zu erkennen. Da in den untersuchten $\text{Y}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen nur die mit $R = \text{Sm}$ einen deutlichen Einfluß beider Effekte auf die Absenkung von T_c zeigt, wird in dieser der höchste Wert für δT_c beobachtet.

Durch die Einbeziehung von Unordnungseffekten ist es möglich, die T_c -Absenkung auch für leichte R^{3+} -Ionen zu quantifizieren. Die Größe der R^{3+} -Ionen bestimmt wesentlich die Gitterparameter[17] und damit auch den Ni-B-Ni-Winkel in diesen Verbindungen. Mattheis et al.[19] wiesen schon früh auf den Zusammenhang zwischen diesem Winkel, der Zustandsdichte und der supraleitenden Übergangstemperatur hin, der durch die Einbeziehung der Varianz der Ionenradien belegt wird.

Nach Morozov[139] können in antiferromagnetisch geordneten Supraleitern unmagnetische Verunreinigungen stark paarbrechend wirken, wie das für ferromagnetische Verunreinigungen in normalen Supraleitern der Fall ist. Die antiferromagnetisch geordnete Struktur wird durch das Einbringen einer unmagnetischen Verunreinigung gestört. Im magnetischen Gitter entsteht ein „Loch“.

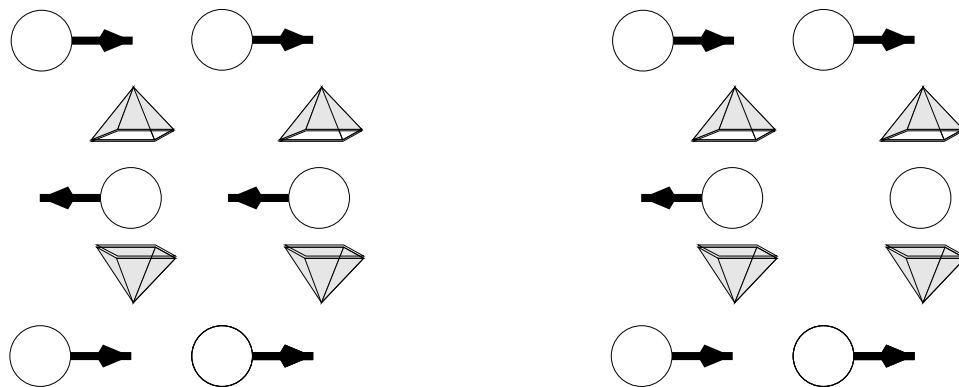


Abbildung 11.3: Antiferromagnetisch geordnete Momente in einer Verbindung (links) und ein fehlendes Moment aufgrund der Substitution des magnetischen Ions durch ein unmagnetisches (rechts).

In Abbildung 11.3 ist im linken Teilbild eine antiferromagnetisch geordnete Struktur dargestellt. Diese Struktur wird als supraleitend vorausgesetzt. Der Austausch eines magnetischen Ions durch ein unmagnetisches Ion erzeugt in der antiferromagnetischen Ordnung eine Fehlstelle, wie es im rechten Teilbild dargestellt wird. Durch die Unsymmetrie der Momente wird ein lokaler Ferromagnetismus erzeugt, der auf die Supraleitung stark paarbrechend wirkt.

In $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ fällt T_c für zunehmende La-Konzentrationen ab. Sobald T_c auf eine Temperatur abgesenkt ist, bei der die antiferromagnetische Ordnung ausgebildet ist, fällt T_c bei weiterer La-Zunahme steil ab. In Abbildung 11.4 sind die Ordnungstemperaturen der magnetischen Strukturen und die supraleitende Übergangstemperatur in Abhängigkeit von der Ho-Konzentration abgebildet.

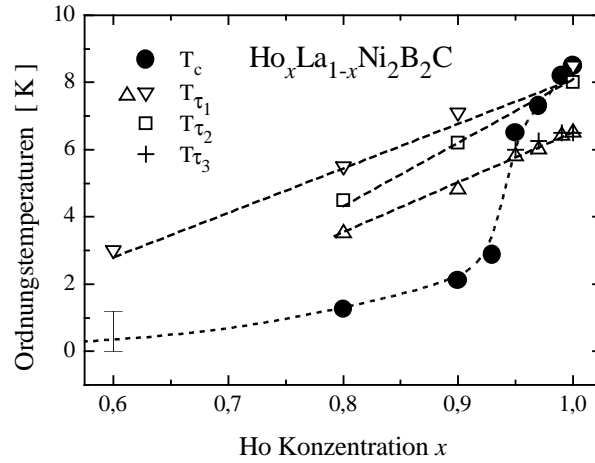


Abbildung 11.4: Ordnungstemperaturen von $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen in Abhängigkeit von der Ho-Konzentration x : Supraleitung T_c (•), Einsetzen (∇) und Ausbilden (Δ) der c -kommensurablen Struktur T_{τ_1} , Ordnungstemperatur der c -inkommensurablen Struktur T_{τ_2} (\square) und a -inkommensurablen Struktur T_{τ_3} (+).

Die magnetischen Strukturen in $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ mit $x \simeq 0,95$ bilden sich bei $T = 7,5$ K aus und sättigen in der Nähe von $T = 3$ K (dies ist an dieser Stelle nicht durch eine Abbildung belegt). In der Folge wird T_c im schmalen Konzentrationsbereich $0,93 < x < 0,95$ von $T_c = 6$ K bis auf $T_c = 2,5$ K aufgrund unmagnetischer Verunreinigungen im antiferromagnetisch geordneten Zustand abgesenkt. Für geringere Ho-Konzentrationen nimmt T_c weiterhin ab, wobei die Steigung immer kleiner wird. Daß die Supraleitung bei diesen Konzentrationen existieren kann, liegt daran, daß nicht mehr das volle Ho-Moment in den antiferromagnetischen Strukturen ordnet. Die Reflexintensität der kommensurablen antiferromagnetischen Struktur ist bei einer Ho-Konzentration von $x = 0,8$ nahe der Nachweisgrenze.

T_c wird auch in $\text{Dy}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen aufgrund von unmagnetischen Verunreinigungen im antiferromagnetisch geordneten Supraleiter (Morozov-Absenkung) herabgesetzt, da in $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ die antiferromagnetische Ordnungstemperatur größer als die supraleitende Übergangstemperatur ist. In $\text{Dy}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $\text{R}' = \text{Y}, \text{Lu}$ und La ist die Absenkung von T_c durch die unmagnetischen R'^{3+} -Ionen stark unterschiedlich. In $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wird T_c mit wachsender unmagnetischer Verunreinigung lediglich sehr schwach abgesenkt. Im System $\text{Dy}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ bricht die Supraleitung für $x < 0,85$ dann sogar vollständig zusammen[63]. Im System $\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ konnte bereits bei geringsten La-Konzentrationen ($x = 0,99$) keine Supraleitung oberhalb von $T = 1,4$ K mehr nachgewiesen werden (s. Abb. 5.2, S. 46). Der unterschiedliche Einfluß der unmagnetischen R'^{3+} -Ionen wurde auch in $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen beobachtet. Sowohl in $\text{Dy}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ - als auch in $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $\text{R}' = \text{Y}, \text{Lu}$ und La wird die schwächste Absenkung von T_c für $\text{R}' = \text{Y}$, und die stärkste für $\text{R}' = \text{La}$ beobachtet. Der unterschiedliche Einfluß der unmagne-

antiferromagnetisch geordneten Systemen ist δT_c um eine Größenordnung größer als in paramagnetischen, wie es durch den Vergleich von $\text{Ho}_{0.99}\text{R}'_{0.01}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{Dy}_{0.99}\text{R}'_{0.01}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen in Abbildung 11.5 dargestellt ist.

Die Absenkung der supraleitenden Übergangstemperatur δT_c beruht auf der Streuung der Cooper-Paare an Störstellen. Diese Störstellen können beispielsweise lokale Gitterverzerrungen sein, die durch das Einbringen von R^{3+} -Ionen in eine Matrix aus R'^{3+} -Ionen erzeugt werden, wobei die R^{3+} - und R'^{3+} -Ionen unterschiedliche Ionenradien besitzen. Die Störung ist symmetrisch gegenüber einer Dehnung oder Stauchung des Gitters, da die Absenkung von T_c in diesem Fall nur von der Differenz der Ionenradien der R^{3+} - und R'^{3+} -Ionen abhängt. Ein weiterer Mechanismus, der zur Streuung der Cooper-Paare und damit zu einer Absenkung von T_c führt, ist die bereits diskutierte Morozov-Absenkung. Sobald in einer antiferromagnetisch geordneten Struktur ein magnetisches Moment fehlt, wird T_c abgesenkt. Im Allgemeinen wird durch das Substituieren eines Ions, welches ein magnetisches Moment trägt, durch ein anderes, unmagnetisches Ion jedoch kein einfaches „magnetisches Loch“ erzeugt, sondern zusätzlich eine lokale Verzerrung des kristallographischen Gitters. Da durch die R^{3+} -Ionen im Gitter der $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen das magnetische an das kristallographische Gitter gebunden ist, werden entsprechend des Verhältnisses der Ionenradien beide Gitter entweder gedehnt oder gestaucht. Demzufolge wird die durch Morozov vorhergesagte Absenkung von T_c aufgrund unmagnetischer Verunreinigungen in antiferromagnetisch geordneten Supraleitern durch die Unordnung aufgrund der Differenz der Ionenradien noch verstärkt.

Abschließende Betrachtungen und Ausblick

In der hier vorliegenden Dissertationsschrift werden Mechanismen, die die supraleitenden Eigenschaften in Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Verbindungen beeinflussen, untersucht. Dazu wurde eine große Zahl von unterschiedlichen $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen hergestellt. Da das R^{3+} -Ion die Supraleitung maßgeblich beeinflusst, diese jedoch auf die durch $\text{Ni}(3d)$ -Bänder verursachten hohe Zustandsdichte an der Fermikante beruht, kann die Supraleitung durch die Seltenerdsubstitution sehr geringen Änderungen unterworfen werden, ohne daß dabei die Symmetrie der Kristallstruktur verändert wird. Im Folgenden werden die wichtigsten experimentellen und theoretischen Untersuchungen und die daraus gewonnenen Ergebnisse noch einmal kritisch betrachtet und die daraus entstandenen Fragen und Ideen als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen angegeben.

Der Einfluß magnetischer Paarbrechung in reinen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen kommt in einer Verringerung der supraleitenden Übergangstemperatur bei zunehmender Néel-Temperatur zum Ausdruck. Dabei ergibt sich formal eine lineare Skalierung von T_c mit dem de Gennes-Faktor dG der R^{3+} -Ionen, wie sie in der Abrikosov-Gor'kov-Theorie für den Fall geringer Konzentrationen paramagnetischer Ionen vorhergesagt wird. Allerdings zeigt eine genauere Analyse, daß diese lineare Skalierung von T_c mit dem de Gennes-Faktor durch Kristallfeldeffekte vorgetäuscht wird, die die paarbrechende Wirkung der magnetischen Ionen $R = \text{Ho}$ und Dy deutlich reduzieren. Dies zeigt der Vergleich mit der $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe, die als Referenzsystem für die magnetische Paarbrechung in Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Verbindungen betrachtet werden kann, da das Gd^{3+} -Ion in diesen Verbindungen in nullter Näherung eine isotrope $4f$ -Schale besitzt, so daß die Kristallfeldeffekte vernachlässigbar klein bleiben. In dieser Mischreihe folgt der T_c -Abfall für größere Gd-Konzentrationen nicht mehr der für kleine Gd-Konzentrationen beobachteten linearen Skalierung, sondern einem nichtlinearen Verlauf, bis die Supraleitung bei einer kritischen Gd-Konzentration von $x \simeq 0,3$ verschwindet. Die bisher für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ vorgeschlagene Korrektur des de Gennes-Faktors berücksichtigt den Einfluß von Kristallfeldeffekten auf die magnetische Paarbrechung. Es bleibt jedoch eine Diskrepanz zwischen dem Wert für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und dem Referenzwert der $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe bestehen. Durch Berechnungen der Zustandsdichte dieser Verbindungen könnten weitere Hinweise auf die im Vergleich zum $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Referenzsystem verringerte Absenkung von T_c gewonnen werden.

Ein sehr auffälliger Effekt, in dem sich der Einfluß magnetischer Fernordnung auf die Supraleitung in Borkarbid manifestiert, ist das für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen beobachtete *reentrant*-Verhalten, das von einer Anomalie im Temperaturverlauf des oberen kritischen Feldes $H_{c2}(T)$ begleitet wird. In der Literatur wird die Ursache für das *reentrant*-

Verhalten in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ noch kontrovers diskutiert, wobei alle drei für dieses System bekannten antiferromagnetischen Strukturen als für den Effekt verantwortlich angesehen werden. An $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen wurde die Korrelation zwischen den supraleitenden Eigenschaften und den magnetischen Ordnungsstrukturen untersucht. Dabei wurde die magnetische Ordnung durch Suszeptibilitätsmessungen, Messungen der spezifischen Wärme sowie durch elastische und inelastische Neutronenbeugung als Funktion von Temperatur und Magnetfeld erfaßt. Es zeigt sich, daß der jeweilige Temperatur-Existenzbereich der inkommensurablen Struktur mit Propagation in a -Richtung mit dem Temperaturbereich des *reentrant*-Verhaltens der Verbindungen korreliert ist. Dagegen zeigen die beiden anderen antiferromagnetischen Strukturen bei tiefen Temperaturen Koexistenz mit der Supraleitung. Allerdings korreliert auch der Temperaturbereich, in dem die magnetische Fernordnung als „Summe“ aller magnetischen Strukturen vom magnetisch ungeordneten in den magnetisch geordneten Zustand übergeht mit dem Temperatur-Existenzbereich des *reentrant*-Verhaltens. Zukünftige Messungen müssen entscheiden, ob das *reentrant*-Verhalten durch die antiferromagnetische a -Struktur, deren Propagationsvektor eine Komponente in c -Richtung und damit in Richtung des Ni-B-Netzwerkes weist oder durch den magnetischen Gesamtzustand, den alle magnetischen Strukturen erzeugen, verursacht ist. Als interessantes Ergebnis bei der Untersuchung der magnetischen Ordnung in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ konnte nachgewiesen werden, daß das Kristallgitter im geordneten magnetischen Zustand unter dem Einfluß von magnetoelastischen Effekten von tetragonaler zu orthorhombischer Symmetrie verzerrt wird.

Bei der Untersuchung der magnetischen Paarbrechung in $\text{R}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen mit magnetischen R^{3+} -Ionen und nichtmagnetischen R'^{3+} -Ionen ist der Einfluß der durch die unterschiedlichen Ionenradien der beiden Komponenten verursachten „Unordnung“ zu berücksichtigen. Dieser Sachverhalt wurde bisher vernachlässigt, wodurch zum Beispiel durch den Vergleich von $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{Dy}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen der Einfluss der magnetischen Paarbrechung falsch eingeschätzt wurde. Systematische Untersuchungen des Unordnungseffekts wurden an Mischreihen mit zwei nichtmagnetischen Komponenten (Y und Lu beziehungsweise Y und Sc) durchgeführt. Dabei wird eine parabolische Abhängigkeit von $T_c(x)$ beobachtet, das heißt, T_c wird bei mittleren Konzentrationen der beiden Komponenten am stärksten abgesenkt. Diese Abhängigkeit wird durch die Unordnung erklärt, die in das System durch die unterschiedlichen Ionenradien eingebracht wird und kann mittels der Varianz der Ionenradien quantifiziert werden. Gleichzeitig wurde mit zunehmender Unordnung auch eine systematische Verringerung sowohl des oberen kritischen Feldes $H_{c2}(0)$ als auch einer charakteristischen positiven Krümmung von $H_{c2}(T)$ gefunden. Es wurde nachgewiesen, daß die Differenz der Ionenradien quadratisch in die entsprechende Änderung der supraleitenden Übergangstemperatur eingeht, das heißt, $\delta T_c \propto (\delta r)^2$. Dieses Ergebnis trägt wesentlich zu einem besseren Verständnis der auf den ersten Blick unverständlichen $T_c(x)$ -Abhängigkeiten in $\text{R}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen bei. So liefert es eine zwanglose Erklärung dafür, daß bei Verdünnung der Ho^{3+} -Ionen in $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen mit $\text{R}' = \text{Y}, \text{Lu}$ und La bei $x \leq 1$ ganz unterschiedliche Steigungen der $T_c(x)$ -Abhängigkeiten im paramagnetischen Zustand auftreten. Der analoge Effekt wurde auch in $\text{Dy}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im antiferromagnetisch geordneten Zustand beobachtet, das heißt, wenn Dy^{3+} -Ionen partiell durch unmagnetische Y^{3+} -, Lu^{3+} - oder La^{3+} -Ionen ersetzt werden, kommt es zu einer mit wachsender Differenz der Ionenradien zunehmenden T_c -Absenkung. Diese Absenkung von T_c ist jedoch wesentlich stärker als im Fall der $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen. Verantwortlich dafür ist ein zusätzlicher magnetischer Paarbre-

chungsmechanismus, der speziell in antiferromagnetisch geordneten Supraleitern mit unmagnetischen Verunreinigungen auftritt.

Eine genauere Untersuchung von Unordnungseffekten in Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Verbindungen erfordert ein besseres Verständnis der durch lokale Gitterverzerrungen hervorgerufenen Änderung der Elektronenstruktur. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden im Zusammenhang mit der Interpretation experimenteller Ergebnisse insbesondere Aspekte der Elektronenstruktur von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen erörtert. Wichtige Schlußfolgerungen zur Elektronenstruktur dieser Verbindungen können aus der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes $H_{c_2}(T)$ gezogen werden. Ein charakteristisches Merkmal aller gemessenen $H_{c_2}(T)$ -Kurven ist ihre positive Krümmung in der Nähe der supraleitenden Übergangstemperatur. Dieser ungewöhnliche Temperaturverlauf weist auf Typ-II-Supraleiter im *clean limit* hin. Tatsächlich liegt die aus experimentellen Daten zum de Haas-van Alphen-Effekt abgeschätzte mittlere freie Weglänge deutlich oberhalb der Kohärenzlänge ξ_0 von 5,5 nm für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ beziehungsweise von 6,5 nm für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Damit wird $H_{c_2}(T)$ durch die elektronische Struktur dieser Supraleiter dominiert. Es zeigt sich, daß zur Beschreibung der experimentellen $H_{c_2}(T)$ -Kurven mindestens zwei Gruppen von Elektronen mit unterschiedlicher Fermigeschwindigkeit erforderlich sind. Im Einklang mit diesem Zweiband-Modell ergibt sich für $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen mit zunehmender Unordnung eine systematische Verringerung des Absolutwertes von H_{c_2} bei $T = 0$ K sowie der positiven Krümmung der $H_{c_2}(T)$ -Abhängigkeit. Obwohl mit der Unordnung am Seltenerd-Platz ein wichtiger Mechanismus zur Bestimmung der supraleitenden Übergangstemperatur in den $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen gefunden wurde, bleiben bei der Interpretation der vielfältigen $T_c(x)$ -Verläufe, die für $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im gesamten Konzentrationsbereich beobachtet werden, noch Fragen offen. Untersuchungen der Zwei- und Dreischichter ($R\text{NiBC}$ und $R\text{Ni}_3\text{B}_3\text{N}$) dieser Verbindungsklasse sowie von Verbindungen mit partiell substituierten Übergangsmetallelementen können für die Aufklärung weiterer Effekte sowie deren Quantifizierung hilfreich sein. Gelingt die Beschreibung der $T_c(x)$ -Verläufe von $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im gesamten Konzentrationsbereich, kann der Versuch unternommen werden, die Einflußgrößen, der die Supraleitung unterworfen ist, auch in anderen Systemen aufzuklären.

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertationsschrift beschäftigt sich mit Untersuchungen von Effekten, die zur Unterdrückung der Supraleitung in intermetallischen Borkarbidverbindungen führen. Im Zusammenhang mit diesem zentralen Thema werden die paarbrechende Wirkung paramagnetischer Seltenerd-Störelemente in unmagnetischen Borkarbidverbindungen sowie nichtmagnetischer Seltenerd-Störelemente in antiferromagnetisch geordneten Borkarbidverbindungen, Besonderheiten der magnetischen Fernordnung sowie Unordnungseffekte behandelt. Dabei zeigt sich, daß die Veränderung der Elektronenstruktur innerhalb dieser Klasse von Verbindungen eine wichtige Rolle spielen.

Die Untersuchungen wurden vorwiegend an $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ($R, R' = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ oder Seltenerd-Element) durchgeführt, die im gleichen Temperaturbereich Supraleitung und magnetische Ordnung zeigen. Die Verbindungen wurden entsprechend der an das Material gestellten Anforderung durch drei unterschiedlichen Verfahren hergestellt. Polykristalline Verbindungen wurden im Lichtbogenofen erschmolzen und anschließend zur Homogenisierung wärmebehandelt. Wenn es nicht möglich war, die Verbindungen auf diese Weise phasenrein zu präparieren, wurde die Phasenzusammensetzung in Hinblick auf Einphasigkeit durch Rascherstarrung verbessert und Phasenseparation unterdrückt. Von ausgewählten Verbindungen wurden aus der Schmelzlösung mit Ni_2B als Lösungsmittel Einkristalle gezüchtet.

Ausgehend von der für $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen vorgetäuschten linearen Skalierung von T_c in Abhängigkeit vom de Gennes-Faktor dG wird der Einfluß von Substitutionselementen in $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen untersucht. Während die antiferromagnetische Ordnungstemperatur sowohl in $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen als auch in den meisten $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen mit einem effektiven de Gennes-Faktor, der der Seltenerdkonzentration Rechnung trägt, skalierbar ist, wird für T_c die naheliegende Fortsetzung der linearen Skalierung mit dG bisher nur in $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ beobachtet. Bei dem Vergleich der unterschiedlichen $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen wurde die besondere Stellung der $\text{Gd}_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R' = \text{Y}, \text{Lu}$ als Referenzsystem für magnetische Paarbrechung herausgestellt, da diese Verbindungen nicht durch Kristallfeldeffekte beeinflusst sind. Abweichungen von diesem durch die Abrikosov-Gor'kov-Theorie vorhergesagten Verhalten können zum Beispiel durch Kristallfeldefekte und Unordnung hervorgerufen werden.

Durch Neutronenbeugungsexperimente konnten die magnetischen Strukturen der $R_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen nachgewiesen werden. Bei vollständig ausgebildeter antiferromagnetischer Ordnung verzerrt das Kristallgitter aufgrund magnetoelastischer Effekte. In $\text{Ho}_xR'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen konnten die drei bekannten magnetischen Strukturen gefunden werden, wobei nur für die kommensurable antiferromagnetische Struktur von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ein schwach ausgeprägtes Hystereseverhalten im äußeren Magnetfeld beobachtet wird. Die beobachteten magnetischen Strukturen im äußeren Magnetfeld lassen sich anhand eines bekannten (H, T) -Phasendiagramms erklären, in dem die magnetischen Überstrukturen als

Funktion von Felde und Temperatur aufgestellt wurden. Durch eine systematische Untersuchung von $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen wurde die Korrelation zwischen dem *reentrant*-Verhalten und magnetischer Fernordnung nachgewiesen. Durch inelastische Neutronenbeugungsexperimente an $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen konnten im magnetisch geordneten Zustand tiefliegende Kristallfeldübergänge nachgewiesen werden.

Für die magnetische und nicht supraleitende $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung wird ein negativer Magnetowiderstand beobachtet, während dieser für die supraleitenden und unmagnetischen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen positive Werte aufweist. Insbesondere weist der Magnetowiderstand von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Vergleich mit den anderen Verbindungen einen wesentlich höheren Wert auf, der wahrscheinlich eng mit der Abweichung vom üblichen linearen Verlauf des Hall-Widerstandes im normalleitenden Zustand verknüpft ist.

Bei der Untersuchung der magnetischen Paarbrechung in $\text{R}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihen mit magnetischen R^{3+} -Ionen und nichtmagnetischen R'^{3+} -Ionen ist der Einfluß der durch die unterschiedlichen Ionenradien der beiden Komponenten verursachten „Unordnung“ zu berücksichtigen. Anhand der unmagnetischen Referenzsysteme $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{Y}_x\text{Sc}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ wird die Unordnung durch die Varianz der Ionenradien quantifiziert und ihre Auswirkung auf die Zustandsdichte und das obere kritische Feld sowie dessen Krümmung in der Nähe von T_c beobachtet. Hierdurch können erstmals die supraleitenden Übergangstemperaturen von $\text{Y}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit allen R^{3+} -Ionen unter Einbeziehung der leichten ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ und Sm), im Bereich schwacher R -Konzentration qualitativ erfaßt werden. In antiferromagnetisch geordneten $\text{R}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wirken unmagnetische Verunreinigungen stark paarbrechend, wobei dieser Mechanismus durch die Unordnung verstärkt wird.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß es in $\text{R}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mehrere Einflußgrößen gibt, die zur Unterdrückung der Supraleitung führen. Diese sind: magnetische Paarbrechung, ferngeordnete Magnetstrukturen, Unordnung und unmagnetische Verunreinigungen in antiferromagnetisch geordneten Supraleitern.

Literaturverzeichnis

- [1] H. K. Onnes, Communication Leiden **120b**, (1911).
- [2] V. L. Ginzburg, JETP **4**, 153 (1957).
- [3] B. T. Matthias, H. Suhl, und E. Corenzwit, Physical Review Letters **1**, 92 (1958).
- [4] A. A. Abrikosov und L. P. Gor'kov, JETP **12**, 1243 (1961).
- [5] W. Baltensberger und S. Sträßler, Physik der kondensierten Materie **1**, 20 (1963).
- [6] R. Chevrel, M. Sergent, und J. Prigent, Solid State Chemistry **3**, 515 (1971).
- [7] Ø. Fischer, Applied Physics **16**, 1 (1978).
- [8] B. T. Matthias, E. Corenzwit, J. M. Vandenberg, und H. Barz, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **74**, 1334 (1977).
- [9] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, B. Batlogg, H. Eisaki, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, E. M. Gyorgy, und S. Uchida, Letters to Nature **372**, 245 (1994).
- [10] V. G. Kogan, M. Bullock, B. Harmon, P. Miranovic, L. Dobrosavljevic-Grujic, P. L. Gammel, und D. J. Bishop, Physical Review B **55**, R8693 (1997).
- [11] P. Dervenis, J. Zaresky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, und B. K. Cho, Physical Review B **53**, 8506 (1996).
- [12] U. Yaron, P. L. Gammel, A. P. Ramirez, D. A. Huse, D. J. Bishop, A. L. Goldman, C. Stassis, D. C. Canfield, K. Mortensen, und M. R. Eskildsen, nature **382**, 236 (1996).
- [13] A. Yatskar, N. K. Budraa, W. P. Beyermann, P. C. Canfield, und S. L. Bud'ko, Physical Review B **54**, 3772 (1996).
- [14] P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, B. K. Cho, A. Lacerda, D. Farrell, E. Johnston-Halperin, V. A. Kalatsky, und V. L. Pokrovsky, Physical Review B **55**, 970 (1997).
- [15] H. Schmidt und H. F. Braun, in *Studies of High Temperature Superconductors*, editiert von A. Narlikar (1998), Vol. 26.
- [16] G. Behr, W. Löser, G. Graw, K. Nenkov, U. Krämer, A. Belger, und B. Wehner, Journal of Materials Research **14**, 16 (1999).
- [17] T. Siegrist, R. J. Cava, J. J. Krajewski, und W. F. Peck Jr., Journal of Alloys and Compounds **216**, 135 (1994).

- [18] C. C. Lai, M. S. Lin, Y. B. You, und H. C. Ku, *Physical Review B* **51**, 420 (1995).
- [19] L. F. Mattheiss, *Physical Review B* **49**, 13 279 (1994).
- [20] T. E. Grigereit, J. W. Lynn, Q. Huang, A. Santoro, R. J. Cava, J. J. Krajewski, und W. F. Peck Jr., *Physical Review Letters* **73**, 2756 (1994).
- [21] S. K. Sinha, J. W. Lynn, T. E. Grigereit, Z. Hossain, L. C. Gupta, R. Nagarajan, und C. Godart, *Physical Review B* **51**, 681 (1995).
- [22] L. J. Chang, C. V. Tomy, D. Mc Paul, und C. Ritter, *Physical Review B* **54**, 9031 (1996).
- [23] P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, und B. K. Cho, *Physica C* **262**, 249 (1996).
- [24] T. E. Grigereit, J. W. Lynn, R. J. Cava, J. J. Krajewski, und W. F. Peck Jr., *Physica C* **248**, 382 (1995).
- [25] J. W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S. K. Sinha, Z. Hossain, L. C. Gupta, R. Nagarajan, und C. Godart, *Physical Review B* **55**, 6584 (1997).
- [26] M. B. Maple, in *Superconductivity in Ternary Compounds*, editiert von M. B. Maple und Fischer (Springer Verlag Berlin 1982), Vol. 2.
- [27] J. W. Lynn, *Journal of Alloys and Compounds* **250**, 552 (1997).
- [28] M. E. Massalami, R. E. Rapp, und G. J. Nieuwenhuys, *Physica C* **304**, 184 (1998).
- [29] K. Prassides, A. Lappas, M. Buchgeister, und P. Verges, *Europhysics Letters* **29**, 641 (1995).
- [30] C. Detlefs, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, B. K. Cho, J. P. Hill, und D. Gibbs, *Physical Review B* **53**, 6355 (1996).
- [31] P. Dervenagas, M. Bullock, J. Zarestky, P. C. Canfield, B. K. Cho, B. Harmon, A. I. Goldman, und C. Stassis, *Physical Review B* **52**, R9839 (1995).
- [32] A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, J. Zaresky, P. Dervenagas, B. K. Cho, D. C. Johnston, und B. Sternlieb, *Physical Review B* **50**, 9668 (1994).
- [33] J. Zaretsky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, R. Dervenagas, B. K. Cho, und D. C. Johnston, *Physical Review B* **51**, 678 (1995).
- [34] S. K. Dhar, R. Nagarajan, Z. Hossain, E. Tominez, C. Godart, L. C. Gupta, und R. Vijayaraghaven, *Solid State Communications* **98**, 985 (1996).
- [35] J. Y. Rhee, X. Wang, und B. N. Harmon, *Physical Review B* **51**, 15585 (1995).
- [36] W. L. Mc Millan, *Physical Review* **167**, 331 (1968).
- [37] G. M. Eliashberg, *JETP* **11**, 696 (1960).
- [38] S. V. Shulga, S. L. Drechsler, G. Fuchs, K.-H. Müller, K. Winzer, M. Heinecke, und K. Krug, *Physical Review Letters* **80**, 1730 (1998).
- [39] H. Michor, T. Holubar, C. Dusek, und G. Hilscher, *Physical Review B* **52**, 16165 (1995).

- [40] W. E. Pickett und D. J. Singh, *Physical Review Letters* **72**, 3702 (1994).
- [41] R. Coehoorn, *Physica C* **228**, 331 (1994).
- [42] P. Ravindran, B. Johansson, und O. Erikson, *Physical Review B* **58**, 3381 (1998).
- [43] T. Böske, M. Kielwein, M. Knupfer, S. R. Barman, G. Behr, M. Buchgeister, M. Golden, J. Fink, W. E. Pickett, und D. J. Singh, *Solid State Communications* **99**, 23 (1995).
- [44] M. Baran, L. Gladczuk, J. Górecka, H. Szymczak, R. Szymczak, Z. Drzazga, und H. Wiñarska, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **136**, L1 (1994).
- [45] M. Xu, P. C. Canfield, J. E. Ostenson, D. K. Finnemore, B. K. Cho, Z. R. Wang, und D. C. Johnston, *Physica C* **227**, 321 (1994).
- [46] H. Schmidt und H. F. Braun, *Physica C* **229**, 315 (1994).
- [47] T. V. Chandrasekhar Rao, P. K. Mishra, G. Ravikumar, V. C. Sahni, K. Ghosh, G. I. Menon, S. Ramakrishnan, A. K. Grover, und G. Chandra, *Physica B* **223&224**, 86 (1996).
- [48] H. Eisaki, H. Takagi, R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., K. Mizuhashi, J. O. Lee, und S. Uchida, *Physical Review B* **50**, 647 (1994).
- [49] H. Takagi, R. J. Cava, H. Eisaki, J. O. Lee, K. Mizuhashi, B. Batlogg, S. Uchida, J. J. Krajewski, und W. F. Peck Jr., *Physica C* **228**, 389 (1994).
- [50] R. Movshovich, M. F. Hundley, J. D. Thompson, P. C. Canfield, B. K. Cho, und A. V. Chubukov, *Physica C* **227**, 381 (1994).
- [51] H. Michor, W. Perthold, T. Holubar, N. M. Hong, und G. Hilscher, *Physica C* **235-240**, 2553 (1994).
- [52] S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. J. Krajewski, und W. F. Peck Jr., *Physical Review B* **51**, 12 644 (1995).
- [53] T. Jacobs, B. A. Willemsen, S. Sridhar, R. Nagarajan, L. C. Gupta, Z. Hossain, C. Mazumdar, P. C. Canfield, und B. K. Cho (unveröffentlicht).
- [54] H. C. Ku, C. C. Lai, J. H. You, J. H. Sieh, und W. Y. Guan, *Physical Review B* **50**, 351 (1994).
- [55] J. I. Lee, T. S. Zhao, I. G. Kim, B. I. Min, und S. J. Youn, *Physical Review B* **50**, 4030 (1994).
- [56] A. Andreone, C. Aruta, M. L. Russo, R. Vaglio, G. W. Crabtree, Y. DeWilde, M. Iavarone, und P. C. Canfield, *Superconductivity Science and Technology* **11**, 169 (1998).
- [57] E. Helfand und N. R. Werthamer, *Physical Review* **147**, 288 (1966).
- [58] N. R. Werthamer, E. Helfand, und Hohenberg, *Physical Review* **147**, 295 (1966).
- [59] S. Kalavathi, T. G. Kumari, Y. Harihara, M. C. Valsakumar, M. P. Janawadkar, T. S. Radhakrishnan, Z. Hossain, R. Nagarajan, und L. C. a. Gupta, *Physica B* **223&224**, 96 (1996).

- [60] H. Suhl und B. T. Matthias, *Physical Review* **114**, 977 (1959).
- [61] Y.-J. Kim, invited talk at the symposium 97 on theoretical solid state physics (unveröffentlicht).
- [62] *The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare-Earths* (Academic Press, London 1977).
- [63] B. K. Cho, P. C. Canfield, und D. C. Johnston, *Physical Review Letters* **77**, 163 (1996).
- [64] K. Eversmann, A. Handstein, G. Fuchs, L. Cao, und K.-H. Müller, *Physica C* **266**, 27 (1996).
- [65] M. E. Massalami, S. L. Bud'ko, B. Giordanengo, M. B. Fontes, J. C. Mondragon, und E. M. Baggio-Satovitch, *Physical Status Solidi B* **189**, 489 (1995).
- [66] G. Hilscher und H. Michor, in *Studies of High Temperature Superconductors*, editiert von A. Narlikar (1998), Vol. 26.
- [67] M. Divis, K. Schwarz, P. Blaha, G. Hilscher, H. Michor, und S. Khmelevski, private Mitteilung (unveröffentlicht).
- [68] H. Bitterlich, W. Löser, G. Behr, K. Nenkov, G. Fuchs, A. Belger, und L. Schultz, *Physica C* **308**, 243 (1998).
- [69] U. Gasser, P. Allenspach, F. Fauth, W. Henggeler, J. Mesot, A. Furrer, S. Rosenkranz, P. Vorderwisch, und M. Buchgeister, *Zeitschrift für Physik* **101**, 345 (1996).
- [70] P. Fulde und I. Peschl, *Adv. Physics* **21**, 1 (1972).
- [71] A. Rustom, A. D. Hillier, und R. Cywinski, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **177-181**, 1153 (1998).
- [72] B. K. Cho, P. C. Canfield, und D. C. Johnston, *Physical Review B* **53**, 8499 (1996).
- [73] H. Schmidt, M. Weber, und H. F. Braun, *Physica C* **256**, 393 (1996).
- [74] H. Schmidt, M. Weber, und H. F. Braun, *Physica C* **246**, 177 (1995).
- [75] C. V. Tomy, G. Balakrishna, und D. McK. Paul, *Physica C* **248**, 349 (1995).
- [76] B. K. Cho, P. C. Canfield, L. L. Miller, und D. C. Johnston, *Physical Review B* **52**, 3684 (1995).
- [77] K.-T. Wilke, *Kristallzüchtung* (Bohm, J. Verlag Harri Deutsch, Thun - Frankfurt/Main 1988).
- [78] G. E. R. Schulze, *Metallphysik* (Akademie Verlag Berlin 1967).
- [79] V. Ström, K. S. Kim, A. M. Grishin, und K. V. Rao, *Journal of Materials Research* **11**, 572 (1996).
- [80] H. Fuji, S. Ikeda, T. Kimura, S. Arisawa, K. Hirata, H. Kumakura, K. Kadowaki, und K. Togano, *Journal of Applied Physics* **33**, L590 (1994).

- [81] P. Scherrer, in *Göttinger Nachrichten* (1918), Vol. 2, Kap. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen.
- [82] T. Sakai, G. Adachi, und J. Shiokawa, *Solid State Communications* **40**, 445 (1981).
- [83] L. J. Chang, C. V. Tomy, D. M. Paul, N. H. Anderson, und M. Yethiraj, *Physica B* **223&224**, 119 (1996).
- [84] J. K. Yakinthos, P. A. Kotsanidis, W. Schäfer, W. Kockelmann, G. Will, und W. Reimers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **136**, 327 (1994).
- [85] E. E. Havinga, H. Damsma, und P. Hokkeling, *Journal of Less-Comm. Met.* **27**, 169 (1972).
- [86] P. J. Jiang, M. S. Lin, J. H. Shieh, Y. B. You, H. C. Ku, und J. C. Ho, *Physical Review B* **51**, 16436 (1995).
- [87] K. Kumagai, S. Ikeda, J. Jiang, M. S. Lin, C. C. Lai, und H. C. Ku, *Journal of Low Temperature Physics* **105**, 1641 (1996).
- [88] H. W. Zandbergen, E. J. van Zwet, J. C. Sarrac, M. C. de Andrade, J. Hermann, S. H. Han, Z. Fisk, M. B. Maple, und R. J. Cava, *Physica C* **229**, 29 (1994).
- [89] C. Godart, E. Alleno, E. Tominez, L. C. Gupta, R. Nagarajan, Z. Hossain, J. W. Lynn, P. Bonville, J. A. Hodges, J. P. Sanchez, und I. Felner, *Journal of Solid State Chemistry* **133**, 169 (1997).
- [90] J. L. Sarrao, M. C. de Andrade, J. Herrmann, S. H. Han, Z. Fisk, M. B. Maple, und R. J. Cava, *Physica C* **229**, 65 (1994).
- [91] H. W. Zandbergen, T. J. Gortenmulder, J. L. Sarrac, J. C. Harrison, M. C. de Andrade, J. Hermann, S. H. Han, Z. Fisk, M. B. Maple, und R. J. Cava, *Physica C* **232**, 328 (1994).
- [92] H. W. Zandbergen, E. J. van Zwet, J. Jansen, J. L. Sarrao, M. B. Maple, Z. Fisk, und R. J. Cava, *Philosophical Magazine Letters* **71**, 131 (1995).
- [93] *Table of periodic properties of the elements*, Sargent-Welch Scientific Company, 7300 Linder ave., Skokie, IL 60077, 1980.
- [94] H. W. Zandbergen, D. Tang, J. Jansen, und R. J. Cava, *ultramicroscopy* **64**, 231 (1996).
- [95] Y. Iwamoto, T. Oda, K. Ueda, Y. Yamada, und T. Kohara, *Physica B* **223&224**, 112 (1996).
- [96] H. Schmidt und H. F. Braun, *Physical Review B* **55**, 8497 (1997).
- [97] A. I. Morozov, *Soviet Physics of Solid State* **22**, 1974 (1980).
- [98] J. H. van Vleck, *The theory of electronic and magnetic susceptibilities* (Oxford; at the clarendon press 1932).
- [99] S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. Yatskar, und W. P. Beyermann, *Physica B* **230-232**, 859 (1997).
- [100] M. Loewenhaupt und K. H. Fischer, *Handbook on Physics and Chemistry of Rare-Earth*, Vol. 16.

- [101] I. K. Yanson, V. V. Fisun, A. G. M. Jansen, P. Wyder, P. C. Canfield, B. K. Cho, C. V. Tomy, und D. Mck. Paul, *Physical Review Letters* **78**, 935 (1997).
- [102] G. Hilscher, T. Holubar, N. M. Hong, W. Perthold, M. Vybornov, und P. Rogl, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **140-144**, 2055 (1995).
- [103] U. Gasser, P. Allenspach, und A. Furrer (unveröffentlicht).
- [104] C. Sierks, M. Doerr, A. Kreyssig, M. Loewenhaupt, Z. Q. Peng, und K. Winzer (unveröffentlicht).
- [105] A. Amici und P. Thalmeier, *Physical Review B* **57**, 10684 (1998).
- [106] A. Amici, private Mitteilung.
- [107] G. Zwicknagel und P. Fulde, *Zeitschrift für Physik* **43**, 23 (1981).
- [108] K. D. D. Rathnayaka, D. G. Naugle, B. K. Cho, und P. C. Canfield, *Physical Review B* **53**, 5688 (1996).
- [109] K. D. D. Rathnayaka, A. K. Bhatnagar, A. Parasiris, und D. G. Naugle, *Physical Review B* **55**, 8506 (1997).
- [110] P. C. Canfield, B. K. Cho, D. C. Johnston, D. K. Finnemore, und M. F. Hundley, *Physica C* **230**, 397 (1994).
- [111] M. El-Hagary, H. Michor, C. Jambrich, R. Hauser, M. Galli, E. Bauer, und G. Hilscher, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **177-181**, 551 (1998).
- [112] J. M. Fournier und E. Gratz, in *Handbook on Physics and Chemistry of Rare-Earth*, editiert von K. A. Gschneider Jr., G. H. Landner, und G. R. Choppin (Elsevier Amsterdam 1993), Vol. 17, Kap. Chapter 15.
- [113] P. Zahn, I. Mertig, M. Richter, und H. Eschrig, *Physical Review Letters* **75**, 2996 (1996).
- [114] I. R. Fisher, J. R. Cooper, und P. C. Canfield, *Physical Review B* **56**, 10820 (1997).
- [115] V. Metlushko, U. Welp, A. Koshelev, I. Aranson, G. W. Crabtree, und P. C. Canfield, *Physical Review Letters* **79**, 1738 (1997).
- [116] V. Methlushko, U. Welp, A. Koshelev, I. Arnson, G. W. Crabtree, und P. C. Canfield (unveröffentlicht).
- [117] I. M. Lifshitz, M. Y. Azbel, und M. I. Kaganov, in *Electron Theory of Metals* (Consultants Bureau, NY 1973).
- [118] H. Kim, C.-D. Hwang, und J. Ihm, *Physical Review B* **52**, 4592 (1995).
- [119] Y. De Wilde, M. Iavarone, U. Welp, V. Metlushko, A. E. Koshelev, I. Aranson, G. W. Crabtree, und P. C. Canfield, *Physical Review Letters* **78**, 4273 (1997).
- [120] M. R. Eskildsen, P. L. Gammel, B. P. Barber, A. P. Ramirez, D. J. Bishop, N. H. Andersen, K. Mortensen, C. Bolle, C. M. Lieber, und P. C. Canfield, *Physical Review Letters* **79**, 487 (1997).

- [121] M. Yethiraj, D. McK. Paul, C. V. Tomy, und J. R. Thompson, *Physical Review B* **58**, R14767 (1998).
- [122] I. R. Fisher, J. R. Cooper, und R. J. Cava (unveröffentlicht).
- [123] V. N. Narozhnyi, V. N. Kochetkov, A. V. Tsvyashchenko, und L. N. Fomicheva, *Journal of Low Temperature Physics* **105**, 1647 (1996).
- [124] P. Mandal und K. Winzer, *Solid State Communications* **103**, 679 (1997).
- [125] V. N. Narozhny, V. N. Kochetkov, A. V. Tsvyashenko, und L. N. Fomicheva, *Journal of Alloys and Compounds* **275-277**, 484 (1998).
- [126] N. E. Alekseevskii, V. I. Nizhankovskii, V. N. Narhozhnyi, E. P. Khlybov, und A. V. Mitin, *Journal of Low Temperature Physics* **64**, 87 (1986).
- [127] A. Dorsey, *Physical Review B* **46**, 8376 (1992).
- [128] N. B. Kopnin, B. I. Ivlev, und V. A. Kalatsky, *Journal of Low Temperature Physics* **90**, 1 (1993).
- [129] R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, und S. Uchida, *Letters to Nature* **367**, 252 (1994).
- [130] Gschneider, in *Handbook on Physics and Chemistry of Rare-Earth*, Vol. 2, Kap. Alloys and Intermetallics.
- [131] H. Rosner, private Mitteilung.
- [132] H. Rosner, private Mitteilung: Berechnung der Zustandsdichte von $Y_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ unter Zuhilfenahme des Programms von K. Koepernik (nächster Literatureintrag).
- [133] K. Koepernik, B. Velický, H. R., und H. Eschrig, *Physical Review B* **55**, 5717 (1997).
- [134] K. Widder, D. Berner, A. Zibold, H. P. Geserich, M. Knupfer, M. Kielwein, M. Buchgeister, und J. Fink, *Europhysics Letters* **30**, 55 (1995).
- [135] M. L. Kubic und V. Oudovenko, *Solid State Communications* **104**, 375 (1997).
- [136] L. Degiorgi, G. Briceno, M. S. Fuhrer, A. Zettl, und P. Wachter, *nature* **369**, 541 (1994).
- [137] B. Sternlieb, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, und S. Shapiro, *Journal of Applied Physics* **81**, 4937 (1997).
- [138] U. Gasser, P. Allenspach, A. Furrer, und A. M. Mulders, *Journal of Alloys and Compounds* **275-277**, 587 (1998).
- [139] A. I. Morozov, *JETP Letters* **62**, 734 (1996).
- [140] H. M. Rietveld, *Acta Crystallographica* **22**, 151 (1967).
- [141] H. M. Rietveld, *Applied Crystallography* **2**, 65 (1969).

Anhang A

Verwendete Chemikalien

Für die Präparation der in dieser Arbeit diskutierten Proben wurden folgende Elemente in reiner Form verwendet, wobei die Reinheit in der untenstehenden Tabelle angegeben ist. Die Reinheit der Seltenerd-Elemente bezieht sich lediglich auf potentielle Verunreinigungen mit anderen Seltenerd-Elementen. Anzumerken ist, daß anstelle des natürlichen Bors stets das isotonenreine ^{11}B verwendet wurde.

Element	Form	Reinheit	Hersteller
Bor (^{11}B)	Pulver	99.5 at-% ^{11}B	Eagle Picher
Kohlenstoff (C)	Pulver	2N5	Johnson Matthey, alfa
Scandium (Sc)	Ingot	5N	MaTeck
Nickel (Ni)	Pulver	4N	MaTeck
Yttrium (Y)	Späne	3N	MaTeck, chempur
Lanthan (La)	Späne	3N	MaTeck
Cer (Ce)	Ingot	unklar	russ. Bestände
Prasodym (Pr)	Späne	3N	MaTeck
Neodym (Nd)	Ingot	3N	MaTeck, alfa
Samarium (Sm)	Ingot	3N	MaTeck
Europium (Eu)	Späne	3N	MaTeck
Gadolinium (Gd)	Ingot	3N	MaTeck, alfa
Terbium (Tb)	Ingot	3N	MaTeck
Dysprosium (Dy)	Ingot	3N	Johnson Matthey, alfa
Holmium (Ho)	Späne	3N	MaTeck
Erbium (Er)	Späne	3N	MaTeck
Thulium (Tm)	Späne	3N	MaTeck
Ytterbium (Yb)	Ingot	3N	MaTeck, alfa
Lutetium (Lu)	Späne	3N	chempur

Anhang B

Rietveld-Analyse

Die Rietveld-Analyse[140,141] dient zur Verfeinerung von Strukturmodellen anhand gemessener Strukturen. Sie bietet hingegen nicht die Möglichkeit, eine genaue Strukturbestimmung vorzunehmen. Die verfeinerbaren Parameter sind in erster Linie die des Strukturmodells unter Berücksichtigung zusätzlicher Parameter für Proben- und Instrumenteneffekte auf das Beugungsmuster. Prinzipiell wird das Linienprofil eines Strukturmodells mit einer gewissen Reflexform gefaltet. Bei der Rietveld-Analyse wird versucht, die berechneten Werte an gemessenen Intensitäten nach der Methode kleinster Fehlerquadrate anzupassen. In allen Fällen ist die optimale Anpassung diejenige, die eine minimale Summe der kleinsten Fehlerquadrate über alle Meßpunkte ergibt:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{mi} - y_{bi})^2 \quad (\text{B.1})$$

Hierin setzt sich die Summe S_y aus der Differenz zwischen der gemessenen Intensität y_{mi} und der berechneten Intensität y_{bi} am i -ten Meßpunkt zusammen, wobei w ein Gewichtungsfaktor ist (i.A. $w = 1/y_{mi}$).

Prinzipiell besteht bei der Rietveld-Verfeinerung kein Unterschied bei der Verwendung verschiedener Strahlenquellen, im besonderen Röntgen- und Neutronenstrahlung, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Der elementare Unterschied zwischen Rietveld-Verfeinerung mittels Röntgen- und Neutronenstrahlung besteht im atomaren Strukturfaktor. Während Röntgenstrahlung fast ausschließlich an der den Atomkern umgebenden Elektronenhülle gebeugt werden, erfolgt die Beugung von Neutronen hauptsächlich am Atomkern, wobei auch die magnetischen Momente des Atomkerns die Neutronen aufgrund ihres Spins beugen. Hinzu kommt, daß die Röntgenstreu Faktoren mit zunehmenden Werten von $\sin \Theta/\lambda$ stark abfallen, wohingegen die Kernstreu Faktoren von Neutronen über den gesamten Streubereich als konstant betrachtet werden können. Ferner besteht kein Zusammenhang zwischen der Streulänge, einem Maß für das Streuvermögen eines Neutrons und der Ordnungszahl des Atoms, wodurch die Neutronenbeugung im Gegensatz zu der Röntgenbeugung auch auf die leichten Elemente sensitiv ist.

Das zugrunde liegende Strukturmodell muß durch herkömmliche Indizierungsverfahren, beziehungsweise durch Vergleichen mit strukturell verwandten Substanzen ermittelt oder, wenn möglich, aus Datenbanken entnommen werden. Aufgrund dieses Strukturmodells werden die Intensitäten y_{bi} durch Aufsummierung der Beiträge innerhalb eines bestimmten Bereiches benachbarter Reflexe und dem Untergrund nach folgender Gleichung bestimmt:

$$y_{bi} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\Theta_i - 2\Theta_K) P_K A S_r E + Y_{ui} \quad (\text{B.2})$$

Hierin bedeuten: K Millersche Indizes h , k und l eines Bragg-Reflexes, S Skalierungsfaktor, L_K enthält Lorentz-, Polarisations- und Multiplizitätsfaktor, F_K Strukturfaktor für den Bragg-Reflex, Φ Reflexprofilfunktion, P_K Faktor für bevorzugte Orientierung, A Absorptionsfaktor, S_r Faktor für die Oberflächenrauigkeit, E Extinktionskoeffizient und y_{ui} die Untergrundintensität am i -ten Meßpunkt.

Die Breite und Form jedes Reflexprofils werden von vielen Faktoren beeinflusst und setzen sich aus mehreren Beiträgen zusammen. Jedes gemessene Diffraktogramm ist immer eine Überlagerung von Gerätediffraktionsprofil und intrinsischen Diffraktionsprofilen. Um die gemessenen Reflexiosprofile verfeinern zu können, muß die Profilfunktion differenzierbar sein. Diese unterscheidet sich für Neutronen- und Röntgenreflexprofile. Neutronenprofillinien sind relativ breit, was nicht zuletzt auf das Gerätediffraktionsprofil zurückzuführen ist und lassen sich fast über den gesamten Winkelbereich mit Hilfe einer Gaußfunktion gut beschreiben. Röntgenprofile hingegen können nicht mit einer einfachen Funktion angepaßt werden, da sich die Profilform über den Winkelbereich signifikant ändert. Bei niedrigen Winkeln bestimmen Instrumentenfaktoren die Halbwertsbreite und führen zu beträchtlicher Asymmetrie und bei hohen Winkeln dominiert die spektrale Dispersion und die Profilform wird durch das Emmissionsspektrum der Strahlenquelle bestimmt.

Für die Rietveld-Verfeinerungen in dieser Arbeit wurden drei Profilfunktionen verwendet, die im Folgenden angeführt sind:

- Gauß-Funktion G (für Neutronendaten)

$$P(2\Theta_i - 2\Theta_K) = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{H_K \sqrt{\pi}} \exp \frac{-4 \ln 2 (2\Theta_i - 2\Theta_K)^2}{H_K^2} = G$$

- Lorentz-Funktion L (für extreme Probenverbreiterung)

$$P(2\Theta_i - 2\Theta_K) = \frac{2}{H_K \pi} \frac{1}{[1 + 4((2\Theta_i - 2\Theta_K)^2 / H_K^2)]} = L$$

- Pseudo-Voigt pV (für Röntgendaten)

$$P(2\Theta_i - 2\Theta_K) = \eta L + (1 - \eta)G$$

Während einer Rietveld-Verfeinerung werden die Parameter verändert, bis die Funktion S_y (Gleichung B.2) ein Minimum erreicht, das heißt, die beste Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Profil erreicht ist. Da die Beziehung zwischen den verfeinerten Parametern und den Intensitäten nicht linear ist, muß das Strukturmodell nahe an der korrekten Struktur sein, damit der Verfeinerungsprozeß zu einem globalem Minimum führt. Bei schlecht gewählten Startwerten kann die Verfeinerung mißlingen oder in einem Nebenminimum enden. Die Kriterien für die Anpassung und deren Fortschritt sind die Residuals, in deren Berechnung die zu minimierende Größe eingeht:

Profil-Residual $R_p = \frac{\sum_i |y_{mi} - y_{bi}|}{\sum_i |y_{mi} - y_{ui}|}$, gewünschtes Profil-Residual $R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{mi} - y_{bi})^2}{\sum_i w_i (y_{mi} - y_{ui})^2} \right]^{1/2}$
 Der theoretische minimale Wert für R_{wp} wird als Erwartungswert bezeichnet

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_{mi} - y_{ui})^2} \right]^{1/2}$$

worin N , P und C die Anzahl der Meßpunkte, der verfeinerten Parameter und der angewendeten Nebenbedingungen sind. Die Verfeinerung ist folglich für $S = R_{wp}/R_{exp} = 1$ theoretisch perfekt.

Anhang C

Eigene Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Dissertationsschrift wurden bereits auszugsweise in den unten angeführten Arbeiten veröffentlicht:

1. J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, A. Handstein, M. Wolf, A. Kreyssig, K.-H. Müller, M. Loewenhaupt und L. Schultz *Breakdown of de Gennes scaling in $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials **187** (1998) 309-317
2. J. Freudenberger, S.-L. Drechsler, A. Kreyssig, K. Nenkov, S.V. Shulga, K.-H. Müller und L. Schultz *Superconductivity and disorder in $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$* , Physica C **306** (1998) 1-6
3. J. Freudenberger, A. Kreyssig, C. Ritter, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, M. Loewenhaupt und L. Schultz *Suppression of superconductivity by nonmagnetic impurities, structural properties and magnetic order in $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$* , Physica C **315** (1999) 91-98
4. J. Freudenberger, G. Fuchs, K.-H. Müller, K. Nenkov, S.-L. Drechsler, A. Kreyssig, H. Rosner, K. Koepernik, D. Lipp und L. Schultz *Diluted and concentrated isoelectronic substitutional effects in superconducting $\text{R}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ compounds*, Journal of Low Temperature Physics **117** 5/6 (1999) 1623-1628
5. J. Freudenberger, V. N. Narozhnyi, V. N. Kochetkov, K. A. Nenkov, G. Fuchs, A. Handstein, K.-H. Müller und L. Schultz *Hall-effect in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ borocarbides in normal and superconducting mixed states*, Journal of Low Temperature Physics **117** 5/6 (1999) 1605-1609
6. K.-H. Müller, A. Handstein, D. Eckert, G. Fuchs, K. Nenkov, J. Freudenberger, M. Richter und M. Wolf *Metamagnetism and large magnetoresistance in $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$* , Physica B **246-247** (1998) 226-229
7. G. Behr, W. Löser, G. Graw, H. Bitterlich, J. Freudenberger, J. Fink und L. Schultz *Growth of $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ single crystals by RF-zone melting*, Journal of Crystal Growth **198-199** 1-4 (1999) 642-648
8. M. Loewenhaupt, C. Sierks, P. Tils A. Kreyssig, J. Freudenberger, A. Handstein, K.-H. Müller, C. Ritter und H. Shober *Magnetic structure and dynamics of $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$* , Physica B **241-243** (1998) 839-841

9. M. Loewenhaupt, A. Kreyssig, C. Sierks, K.-H. Müller, J. Freudenberger, C. Ritter und H. Shober *Influence of magnetic order on superconducting properties of $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$* , ILL annual report 1997 (1998)
10. A. Kreyssig, C. Sierks, M. Loewenhaupt, J. Freudenberger, G. Fuchs, K.-H. Müller und C. Ritter *Magnetic ordering and superconducting properties of $\text{Ho}_x(\text{Lu/Dy})_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$* , Physica B **241-243** (1998) 826-828
11. A. Kreyssig, J. Freudenberger, C. Sierks, M. Loewenhaupt, K.-H. Müller, A. Hoser und N. Stuesser *Field and temperature dependence of magnetic order in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$* , Physica B **259-261** (1999) 590-591
12. A. Kreyssig, M. Loewenhaupt, J. Freudenberger, K.-H. Müller und C. Ritter *Evidence of tetragonal to orthorhombic distortion of $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in the magnetically ordered state*, Journal of Applied Physics **85** 8 (1998) 6058-6060
13. A. Kreyssig, J. Freudenberger, C. Ritter, A. Hoser, M. Hofmann, G. Fuchs, K.-H. Müller und M. Loewenhaupt *Magnetic structures and their propagation vectors in diluted holmium nickel borocarbides*, Physica B (2000) *im Druck*
14. S.-L. Drechsler, S. V. Shulga, K.-H. Müller, G. Fuchs, J. Freudenberger, H. Eschrig, L. Schultz, M. S. Golden, H. v. Lips, J. Fink, H. Rosner, P. Zahn, A. Gladun, D. Lipp, A. Kreyssig, M. Loewenhaupt, K. Winzer und K. Krug *Superconducting rare earth transition metal borocarbides*, Physica C **318** (1999) 117-126
15. S.-L. Drechsler, H. Rosner, S.V. Shulga, G. Fuchs, H. v. Lips, J. Freudenberger, K.-H. Müller, H. Eschrig *Electronic Structure and Superconductivity of Nonmagnetic Transition Metal Borocarbides*, Journal of Low Temperature Physics **117** 5/6 (1999) 1617-1621
16. V.N. Narozhnyi, J. Freudenberger, V.N. Kochetkov, K. Nenkov, G. Fuchs und K.-H. Müller *Hall-effect in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in normal and superconducting mixed state*, Solid State Communications **109** (1999) 549-554
17. V.N. Narozhnyi, J. Freudenberger, V.N. Kochetkov, K. Nenkov, G. Fuchs, A. Handstein und K.-H. Müller *Hall-effect in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ borocarbides: Comparative study*, Physical Review B **59** 22 (1999) 14762-14771
18. V.N. Narozhnyi, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, D. Eckert, A. Czopnik und K.-H. Müller *Anomalous behaviour of $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ borocarbide*, Journal of Low Temperature Physics **117** 5/6 (1999) 1599-1603
19. V.N. Narozhnyi, G. Fuchs, J. Freudenberger, K. Nenkov und K.-H. Müller *Why $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ does not superconduct?*, Physica B (1999) *im Druck*
20. C. Sierks, M. Loewenhaupt, P. Tils, J. Freudenberger, K.-H. Müller, C.-K. Loong und H. Schober *Magnetic excitations in the Kondo-lattice $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$* , Physica B **259-261** (1999) 592-593

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer, als der in der Arbeit angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Arbeit ist am Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden (IFW) entstanden. Während ihrer Anfertigung wurde ich von Herrn Prof. Dr. Ludwig Schultz, Direktor des Institutes für metallische Werkstoffe am IFW, wissenschaftlich betreut.

Bisher habe ich an keiner Universität, weder im Inland noch im Ausland, einen Promotionsversuch unternommen.

Ich erkläre hiermit, daß ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in der Fassung vom 27. September 1994 anerkenne. Ein Führungszeugnis gemäß § 20 Abs. 5 Bundeszentralregistergesetz habe ich bei der zuständigen Behörde beantragt, das der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften zugestellt wird.

(Jens Freudenberger)

